ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Б. Т. КОЛОМИЕЦ

АКТИВИРОВАНИЕ И ТУШЕНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

Феноменологическое сходство между явлениями свечения и фото-роводимости, замеченное уже давно, в настоящее время получает все ольшее подтверждение. Так, например, всестороннее исследование кине-ики фотопроводимости, выполненное на большом числе полупровод-иков Н. А. Толстым и П. П. Феофиловым [1], показало наличие глубо-ой корреляции между стационарными и релаксационными свойствами отопроводимости, с одной стороны, и люминесценции, с другой.

Опираясь на соображения о феноменологическом сходстве явлений вечения и фотопроводимости, мы вели исследования, направленные на ыявление роли примеси в фотопроводимости полупроводников. Первые анные о непосредственном участии примесей в механизме фотопроводи-ости, аналогичном роли примесей в свечении большинства кристалло-осфо́ров, мы получили на селенистом индии [2]. Подобного рода исследо-ание мы провели с сульфидами, селенидами и теллуридами ряда метал-ов. Оно установило, что введение в них в качестве примесей элементов I группы периодической системы может дать гамму явлений, аналогич-ую той, которая имеет место при введении примесей в кристаллофос-бры [3].

Излагаемый ниже материал относится к изучению фотоэлектрических войств порошкообразного сульфида кадмия, выполненному в 1951—952 гг., целью которого было продолжение исследований по изучению оли примеси в механизме фотопроводимости.

Сульфид кадмия, один из известных кристаллофосфо́ров, интересен ем, что в его монокристаллах обнаружена значительная фотопроводи-ость. В настоящее время на основе его созданы различные виды фото-опротивлений для видимой и ультрафиолетовой областей спектра, а так-е для работы с γ- и рентгеновыми лучами. В качестве иллюстрации ысоких фотоэлектрических свойств сульфида кадмия можно привести ледующий пример. Чувствительность выпускаемых промышленностью отосопротивлений в видимой области спектра в $3 \cdot 10^4$ раз выше чув-твительности обычных сурьмяно-цезиевых вакуумных фотоэлементов.

Сульфид кадмия в качестве объекта исследования привлек наше вни-ание прежде всего вследствие наличия противоречивых данных в рабо-ах Гооса [4] и Фрерихса [5], посвященных этому веществу. Первый, сследуя фотоэлектрические свойства порошкообразного сульфида кад-ия, не обнаружил сколько-нибудь значительной фотопроводимости; по анным второго, этот же материал в виде монокристаллов обладает исклю-ительно высокими фотоэлектрическими свойствами. Причину несоот-етствия мы выяснили и нашли пути придания порошкообразному суль-иду кадмия фотоэлектрических свойств, примерно одинаковых со свой-твами монокристаллов [6]. К числу некоторых различий между ними ожет быть отнесено, например, различие в форме спектрального распре-еления внутреннего фотоэлектрического эффекта, изображенное на рис. 1. днако, как оказалось, оно обусловлено лишь различием в рассеянии вета, что было выяснено путем измерения спектральной чувствительно-

сти на образцах из порошка сульфида кадмия, полученного размолом монокристаллов.

Вторым этапом работы с сульфидом кадмия было изучение роли примеси в его фотоэлектрических свойствах.

Активная роль примеси в характере спектрального распределения у CdS фотопроводимости была установлена Гоосом, обнаружившим в сульфиде кадмия, активированном медью, дополнительный максимум чувствительности [4]. Позднее влияние меди и серебра на фотопроводимость сульфида кадмия в слоях и монокристаллах описали Гёрке [7] и Вейс [8].

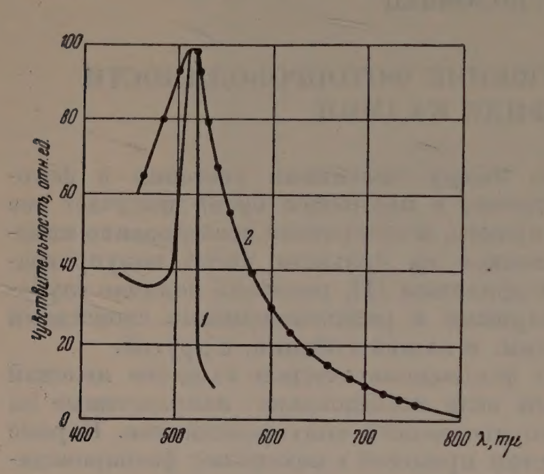


Рис. 1. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в сульфиде кадмия: *1* — в монокристалле, *2* — в порошке

Наши исследования, выполненные, по-видимому, одновременно с [7, 8], проводились на порошкообразном сульфиде кадмия. В настоящем докладе мы ограничимся для краткости описанием результатов, полученных с примесью меди. Отметим лишь, что по характеру воздействия на свойства сульфида кадмия серебро ведет себя аналогично меди.

Примесь меди (активатор) в концентрациях $10^{-6} \div 10^{-3}$ г на 1 г сульфида кадмия вводилась обычным для кристаллофосфóров способом. Исследование проводимости и фотопроводимости велось на спрессованных из порошка дисках, на поверхность которых для измерений наносились электроды.

Как показали исследования, введение примеси меди вызывает в спектральном распределении внутреннего фотоэлектрического эффекта существенные изменения. Начиная с весьма малых количеств меди, в длинноволновой части спектральной кривой наблюдается повышение чувствительности, переходящее с увеличением содержания активатора в дополнительный максимум, лежащий в районе 600 mμ. При концентрации меди порядка $7 \cdot 10^{-5}$ г г$^{-1}$ спектральная кривая имеет два равных максимума у 515 и 600 mμ. Дальнейшее увеличение содержания меди ведет к ослаблению основной чувствительности сульфида кадмия и при некоторой, большой, концентрации — к полному ее исчезновению. Описанные результаты иллюстрируются рис. 2, на котором изображены спектральные кривые распределения внутреннего фотоэффекта для сульфида кадмия с концентрациями меди $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ г г$^{-1}$.

Полученные результаты находятся в качественном согласии с данными Гёрке и Вейса.

Исследование оптических свойств сульфида кадмия, активированного медью, показало, что одновременно с образованием нового максимума фотопроводимости в спектре поглощения возникает дополнительная полоса поглощения, максимум которой точно соответствует максимуму фотоэффекта. Конечные результаты, полученные при помощи записывающего спектрофотометра ГОИ, изображены на рис. 3**. Как видно из рисунка, интенсивность поглощения в полосе, обусловленной медью, возрастает с увеличением концентрации, что находится в согласии с ходом изменения спектральной чувствительности.

** Пользуюсь случаем, чтобы выразить благодарность Н. И. Бердникову за проведенные измерения.

Сульфид кадмия, активированный медью, интенсивно люминесцирует в красной и инфракрасной областях спектра (возбуждение светом $\lambda = 365$ и 546 mμ). При увеличении содержания меди в спектре излучения начинает преобладать длинноволновая часть.

Описанная выше сильная зависимость спектрального распределения внутреннего фотоэффекта от примеси посторонних веществ, т. е. актива-

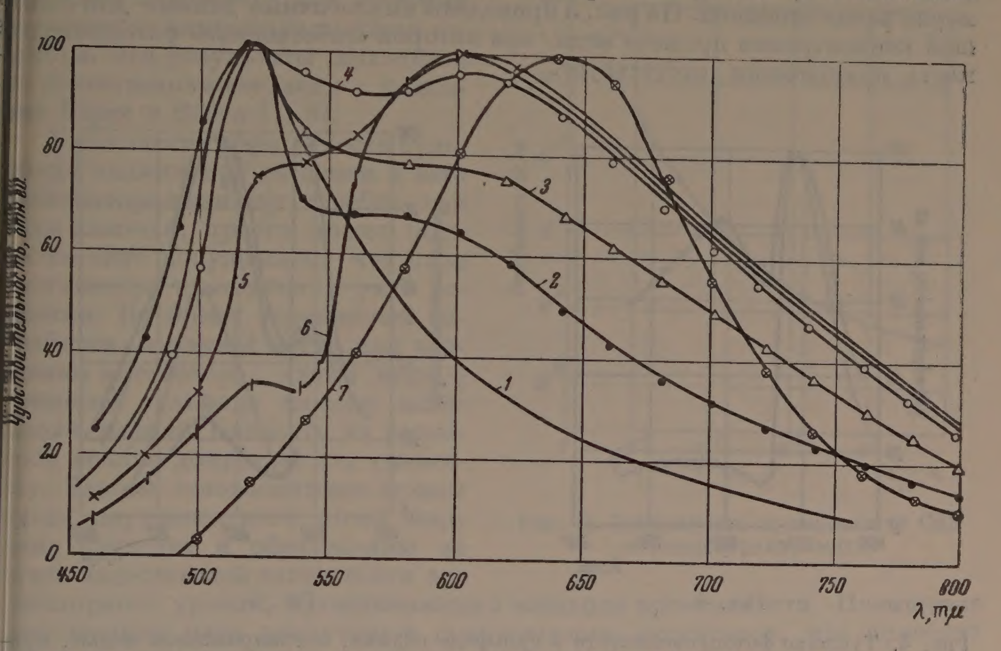


Рис. 2. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в сульфиде кадмия при различных концентрациях меди: *1* — чистый CdS, *2* — $1{,}0 \cdot 10^{-5}$, *3* — $2{,}5 \cdot 10^{-5}$, *4* — $5{,}0 \cdot 10^{-5}$, *5* — $1{,}0 \cdot 10^{-4}$, *6* — $5{,}0 \cdot 10^{-4}$, *7* — $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ г Cu на 1 г CdS

тора, позволяет говорить еще об одном феноменологическом сходстве между явлениями свечения и фотопроводимости. Для фотопроводимости этот результат интересен еще потому, что в описанном примере мы впервые получили возможность управлять ее спектральным распределением, т. е. получить то, что в люминесценции имеется уже давно.

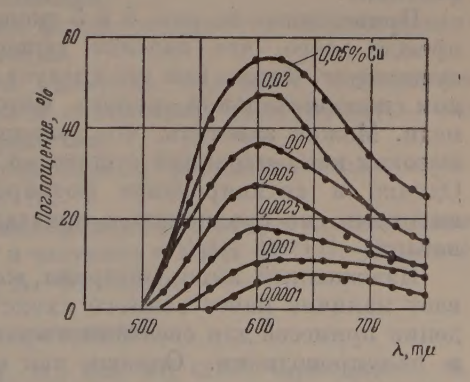


Рис. 3. Дополнительное поглощение в CdS, вызываемое введением меди, и зависимость его от концентрации

Если между явлениями свечения и фотопроводимости устанавливается феноменологическое сходство не только по кинетике электронных переходов, но и по другим характерным свойствам, то естественно ожидать качественного совпадения, например, по тушению свечения и тушению фотопроводимости. Ниже кратко излагаются результаты исследования по тушению фотопроводимости в порошкообразном сульфиде кадмия, выполненного нами в 1955—1956 гг. В качестве тушителей фотопроводимости мы использовали известные яды-активаторы, т. е. железо, кобальт и никель, которые вводились обычным способом.

Как показали исследования, введение тушителей в чистый сульфид кадмия не меняет сколько-нибудь существенно его спектральной чувстви-

тельности. Однако введение примеси железа в сульфид кадмия, активированный, например, медью, приводит к значительным изменениям в спектральном распределении внутреннего фотоэффекта. Для иллюстрации этого нового экспериментального факта на рис. 4 представлены результаты, полученные при введении железа в сульфид кадмия со средним содержанием меди, при котором дополнительная полоса фотопроводимости примерно равна основной. На рис. 5 приведены аналогичные данные для большой концентрации примеси меди, при которой «собственная» фотопроводимость практически отсутствует.

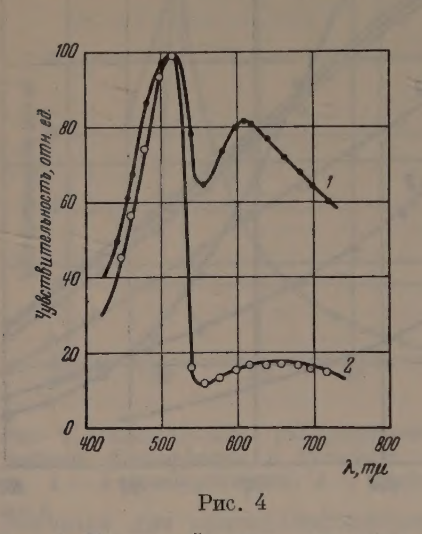


Рис. 4

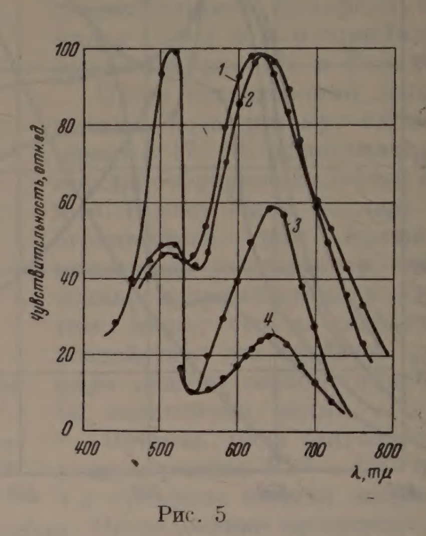


Рис. 5

Рис. 4. Тушение фотопроводимости в сульфиде кадмия, активированном медью, примесью железа: *1* — CdS + 0,005% Cu, *2* — тот же состав, но с примесью 0,1% Fe

Рис. 5. Тушение фотопроводимости в CdS, активированном 0,02% меди, примесью железа: *1* — без железа, *2*—0,001% Fe, *3*—0,01% Fe, *4*—0,1% Fe

Аналогичное влияние на спектральные свойства сульфида кадмия имеют кобальт и никель. Однако их воздействие значительно менее эффективно.

Приведенные на рис. 4 и 5 экспериментальные результаты показывают прежде всего, что явление тушения фотопроводимости действительно существует. Затем, как это следует из тех же рисунков, тушится в основном дополнительная полоса фотопроводимости, вызванная примесью меди. Можно заметить, что тушение происходит при значительно более высоких концентрациях тушителей, чем это имеет место в люминесценции. Однако и активирование фотопроводимости вызывается также более высокими, по сравнению с кристаллофосфóрами, концентрациями активатора.

Изложенный выше материал, как нам кажется, убедительно доказывает наличие качественного сходства явлений, имеющих место при введении примесей для свечения в кристаллофосфóры и для фотопроводимости в полупроводники. Однако, как и в случае свечения, изучение только спектрального распределения внутреннего фотоэффекта не может дать ответа на вопрос о том, где же атомы активатора располагаются в решетке вещества. Очевидно, что решению этой задачи должно способствовать привлечение некоторых других экспериментальных фактов. Как нам кажется, в случае сульфида кадмия таким дополнительным фактом, способным помочь решению упомянутого вопроса, может явиться характер зависимости проводимости от содержания меди.

Как показали наши измерения темновой проводимости, влияние меди

на ее величину проявляется весьма своеобразно. Это своеобразие состоит в том, что по мере увеличения содержания меди проводимость сульфида кадмия уменьшается, в противоположность тому, что имеет место в электронных полупроводниках с примесью металла. О характере зависимости проводимости от содержания меди можно судить по результатам, приведенным на рис. 6. Подобная же картина получается при введении в качестве активатора примеси серебра. Эти результаты находятся в качественном согласии с данными Гёрке и Вейса [7, 8].

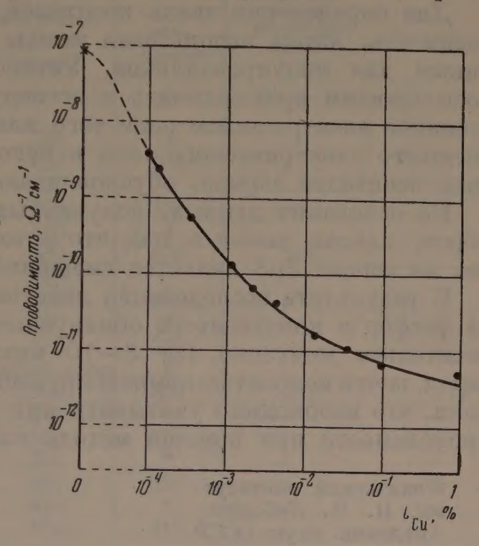


Рис. 6. Зависимость проводимости CdS от концентрации меди

Уменьшение проводимости сульфида кадмия при введении в него активатора меди или серебра, как нам кажется, просто может быть объяснено допущением, что атом активатора находится в узле решетки. Во время термической обработки, имеющей место при введении активатора, атомы меди в решетке сульфида кадмия замещают кадмий. Близость их размеров вполне допускает эту гипотезу. Замена одновалентным атомом меди двухвалентного атома кадмия приводит к образованию за счет недостающей валентности акцепторного уровня, захватывающего электрон проводимости. Повышение содержания меди увеличивает концентрацию акцепторов, что приводит к снижению проводимости.

Итак, в ходе исследований по изучению роли примеси в спектральном распределении внутреннего фотоэлектрического эффекта сульфида кадмия нами были получены новые результаты, подтверждающие феноменологическое сходство между явлениями свечения и фотопроводимости. К ним относятся:

1) возникновение за счет примеси меди новой полосы фотопроводимости с соответствующей ей полосой поглощения;

2) существование явления тушения фотопроводимости активаторами-ядами, аналогичного тушению свечения.

Характер изменения проводимости сульфида кадмия с изменением концентрации меди находит естественное объяснение, если принять, что атом активатора находится в узле решетки.

Материал, относящийся к стационарным и релаксационным свойствам CdS-Cu и CdS-Cu,Fe изложен в [9].

Приведенные в настоящей работе экспериментальные результаты были получены частично в ЛФТИ АН СССР и частично в НИИ МРТП. В работе принимали участие Н. П. Коломиец и А. О. Олеск.

Цитированная литература

1. Толстой Н. А. и Феофилов П. П., Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 59 (1952).
2. Коломиец Б. Т., Рывкин С. М., ЖТФ, 17, 987 (1947).
3. Коломиец Б. Т., Диссертация. — ЛФТИ, 1952.
4. Goos F., Ann. Phys., 39, 281 (1941).
5. Frerichs R., Naturwiss., 33, 281 (1946).
6. Коломиец Б. Т., ДАН СССР, 83, 561 (1952).
7. Goercke P., Ann. Telecomm., 6, 235 (1951).
8. Veith W., C. R., 230, 947 (1950).
9. Толстой Н. А., Коломиец Б. Т. и др., ЖЭТФ, 30, 575 (1956).

Е. Е. БУККЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА НОСИТЕЛЕЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ФОСФО́РАХ НА ОСНОВЕ ZnS *

Для определения знака носителей заряда, обусловливающих фотопроводимость, автор использовал метод, аналогичный предложенному Рывкиным для полупроводников. Установка была дополнена устройством, позволяющим прикладывать к исследуемому в конденсаторе фосфо́ру постоянное электрическое поле того или иного направления. Наложение внешнего электрического поля в некоторых случаях помогает выяснить знак носителей заряда, обусловливающих фотопроводимость.

На основании данных, полученных в результате исследования 20 фосфо́ров, сделан вывод о том, что фотопроводимость у большинства фосфо́ров на основе ZnS является смешанной.

В результате исследования действия постоянного электрического поля на фосфо́р в конденсаторе обнаружилось, что в зернах люминофора относительно медленно (за 3—10 мин) накапливается пространственный заряд, почти полностью компенсирующий действие внешнего электрического поля, что необходимо учитывать при определении знака носителей фотопроводимости при помощи метода конденсатора.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

У. Х. НЫММ и Л. Я. УЙБО

О КОНДЕНСАТОРНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАКА НОСИТЕЛЕЙ ФОТОТОКА В КРИСТАЛЛОФОСФО́РАХ **

Определение знака световых носителей тока имеет весьма важное значение при изучении полупроводников и кристаллофосфо́ров. Весьма удобным методом исследования полупроводников является метод конденсатора, дающий возможность исследовать мелкокристаллические вещества, имеющий весьма высокую чувствительность и позволяющий легко определять знак световых носителей тока (метод был предложен Бергманом и Хенслером, затем разработан и широко применен Пуцейко и др.).

Нами был разработан метод, позволяющий определить знак световых носителей тока при применении усилителя с узкой полосой пропускания, причем к конденсатору не прикладывалось добавочного напряжения. Фаза возникающего на конденсаторе при освещении напряжения однозначно зависит от знака световых носителей тока. Основой метода является регистрация этой фазы при помощи фазочувствительной схемы — синхронного детектора.

По данному методу можно одновременно определять величину и знак фотоэдс.

При помощи описанной методики был определен знак носителей тока некоторых ZnS-Cu- и ZnS.CdS-Cu-фосфо́ров. Результаты измерений приведены в таблице.

Нас интересовал главным образом характер фоточувствительности в области инфракрасной стимуляции. Мы нашли, что изучавшиеся фосфо́ры становятся в возбужденном состоянии фоточувствительными в близкой инфракрасной области (исключение составляли фосфо́ры ZnS-Cu, Co

---

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии», 3, *3* (1957).

** Подробная статья опубликована в Трудах ИФА АН ЭССР, *4*, 124 (1956).

Максимумы длин волн модулированного света и подсветки и знак носителей тока различных фосфóров на основе ZnS

Фосфóр	λ_{max}, mμ		Знак световых носителей тока + −
	модулированного света	подсветки	
ZnS-Cu	330	*	—
(0,03% Cu)	850	300	+
ZnS-Cu,Co	330	*	—
(10^{-5} Co)	850	330	0**
ZnS.ZnO-Cu	330	*	—
(3% ZnO)	850	330	0**
ZnS-Cu,Fe	330	*	—
(10^{-5} Fe)	850	330	+
ZnS-Cu, Ni	330	*	—
(10^{-5} Ni)	850	330	+
ZnS.CdS-Cu	Белый свет	*	+
(10% CdS)	800	330	0**
ZnS.CdS-Cu	360	*	—
(25% CdS)	850	360	+
ZnS.CdS-Cu	390	*	—
(35% CdS)	800	390	+
ZnS.CdS-Cu	410	*	—
(45% CdS)	800	410	+

и ZnS.ZnO-Cu, у которых в пределах точности измерения не было обнаружено фоточувствительности в инфракрасной области).

Из результатов измерений видно, что основными носителями фототока в инфракрасной области являются дырки. Исходя из обычных представлений зонной схемы, можно заключить, что в возбужденном фосфóре облучение инфракрасным светом обусловливает переход электронов из заполненной зоны на уровни ионизованных центров свечения.

Тартуский гос. университет

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Б. Т. КОЛОМИЙЦА; Е. Е. БУККЕ; У. Х. НЫММ и Л. Я. УЙБО

В. П. Поручиков.— Как влияет Cu, Cl, O на инерционные свойства CdS? Как влияет Cl на электропроводность и фоточувствительность? Каково оптимальное значение для CdS-Cu отношения величин светового тока к темновому?

Б. Т. Коломиец.— Инерционные свойства сульфида кадмия в небольшой степени зависят от концентрации Cu, а именно: с повышением концентрации Cu инерция уменьшается; Cl и O нами не исследовались. На вопрос об оптимальном значении отношения величин светового тока к темновому трудно ответить, так как электрические и фотоэлектрические свойства в значительной степени зависят от режима термической обработки. Но для какого-то одного принятого режима термической обработки отношение величин светового тока к темновому может достигать значения десятков тысяч, однако при этом абсолютное значение фотопроводимости может быть невелико.

В. П. Поручиков.— Можете ли Вы что-нибудь сказать о возможности изготовления фотопроводникового слоя из порошка CdS с органической связкой?

Б. Т. Коломиец.— Думаю, что это вполне возможно осуществить.

Относительно зависимости фотопроводимости CdS от содержания Cu могу сказать, что, вероятно, подобная зависимость может служить одним из методов анализа CdS на содержание Cu.

Л. М. Шамовский.— Наблюдается ли фотопроводимость при γ-возбуждении? Имеется ли линейная зависимость между фотопроводимостью и энергией γ-квант?

* Без подсветки.
** Фотопроводимости не обнаружено.

Б. Т. Коломиец.— Фотопроводимость под действием γ-лучей возникает, однако она очень инерционна. Зависимость ее от энергии γ-кванта мы не исследовали.

Вопрос.— Каков верхний и нижний пределы инерционности CdS?

Б. Т. Коломиец.— Постоянная времени, измеренная нами, колеблется в пределах 5÷30 мсек, причем с повышением содержания Cu инерционность падает. К сожалению, резкой зависимости нет.

Н. А. Власенко.— Как Вы объясняете появление второго максимума фотопроводимости?

Б. Т. Коломиец.— Первый максимум основной фотопроводимости сульфида кадмия появляется, когда имеется избыток атомов кадмия. Фотопроводимость есть результат фотоэлектронных переходов с этих атомов кадмия. При введении меди в сульфид кадмия возникают дополнительные акцепторные уровни, обусловливающие появление новой полосы фотопроводимости, сдвинутой в красную область. Вероятно, ее можно объяснить переходами электронов с основных уровней кадмия на акцепторные уровни меди. По мере увеличения количества активатора эти центры будут опустошаться; в конце концов, все электроны отсюда будут захвачены и будет иметь место только один вид фотоэлектронных переходов. При различных соотношениях между двумя энергетическими переходами могут быть различные формы спектральной кривой.

А. Н. Теренин.— Вы упоминали вскользь о кислородном тушении. Если Вы действительно наблюдали такое действие кислорода, то имело ли оно обратимый характер, т. е. при удалении кислорода восстанавливалась ли фотопроводимость? Это явление относилось к собственной полосе или также и к медной полосе?

Б. Т. Коломиец.— Это наблюдение относилось только к медной полосе. Явление полностью обратимо и хорошо наблюдается при больших концентрациях меди. Вероятно, влияние кислорода следует приписать поверхностным процессам. Имеются вполне определенные указания о наличии хемоабсорбционных процессов. До определенных температур кислород связан на поверхности и никакие термические воздействия не отражаются на электрических и фотоэлектрических свойствах исследуемых образцов. Однако, если перейти за этот порог, то, начиная со 150°, эффект становится заметным. Если же образец находится без кислорода, в вакууме, то при внесении его в атмосферу воздуха проводимость и фотопроводимость гаснут.

Г. М. Элиашберг.— Наблюдается ли изменение характера фотопроводимости при переходе от возбуждения к фосфоресценции?

Е. Е. Букке.— Метод не дает возможности определить проводимость во время фосфоресценции. Тут принципиально требуется действие прерывистого света.

Е. К. Пуцейко.— Наблюдались ли в чистом ZnS явления, связанные с пространственным зарядом?

Е. Е. Букке.— В меньшей степени. Образование пространственного заряда и его рассасывание хорошо наблюдается на фосфóрах с двумя активаторами и на вспышечных фосфóрах.

Е. К. Пуцейко.— Я хочу сказать несколько слов по поводу определения знака световых носителей тока в полупроводниках конденсаторным методом, о котором говорили докладчики Нымм и Уйбо.

Ровно восемь лет назад на Совещании по люминесценции впервые было указано на то, что метод конденсатора позволяет оценивать знак носителя фототока в различных порошкообразных полупроводниках, фосфóрах и органических красителях [1]. В настоящее время этот метод благодаря своей простоте нашел применение в ряде лабораторий. Целью работы, поставленной ранее в нашей лаборатории, было выяснение поведения знака носителей фототока у ряда полупроводников при освещении последних светом различного спектрального состава. В результате выяснилось, что приложение постоянного электрического потенциала к обкладкам конденсатора позволяет дифференцировать знак носителя фототока в полупроводниках со смешанной (электронной и дырочной) проводимостью [2, 3]. Кроме того, были получены данные, которые указывали, что знак носителя фототока в ряде случаев связан с поверхностным состоянием полупроводников. В более поздних работах нами было показано, что адсорбция паров йода изменяет знак носителя фототока у TlJ и AgJ. Сравнительно просто выясняется знак носителя фототока по методу Жузе и Рывкина, в котором он оценивается по сдвигу фаз при освещении конденсатора с полупроводником несимметричными импульсами света. Несколько сложнее обстоит дело в случае приложения постоянного электрического потенциала к обкладкам конденсатора. В этом случае можно наблюдать у некоторых полупроводников накопление объемных зарядов, что приводит к нестабильной работе конденсатора.

Уже несколько лет назад нестабильные явления при работе по методу конденсатора были радикально устранены в наших работах при погружении испытуемых порошков в изолирующие среды (винилитовый лак и др.). При этом свойства многих полупроводников (селен, сернистый кадмий, различные фосфóры и др.) не претерпевали каких-либо заметных изменений. В этих условиях нам удалось не только повысить чувствительность метода, но и проследить за изменением знака носителей фототока у полупроводников со смешанной проводимостью. Например, на рис. 1 приведены спектральные кривые, измеренные при помощи узкополосного усилителя (коэффициент усиления $3 \cdot 10^5$), для порошкообразного слоя CdS. Кривая *1* измерена без приложения электрического потенциала. Она имеет основную полосу фотоэлектрической чувстви-

тельности и слабый более длинноволновый максимум фотоэффекта. Кривая 2 определена при отрицательном напряжении на полупрозрачном электроде конденсатора.

При этих условиях наблюдается увеличение собственной фотоэлектрической чувствительности и распространение ее в длинноволновую область спектра. Кривая 3 измерена при положительном напряжении на полупрозрачном электроде конденсатора. В этом случае фотоэлектрическая чувствительность CdS обнаруживает два максимума фотоэдс. При этом чувствительность в области собственного фотоэффекта резко падает, в то время как в области дополнительного максимума чувствительность увеличивается. Эти данные позволяют сделать заключение, что в области собственной чувствительности CdS имеет

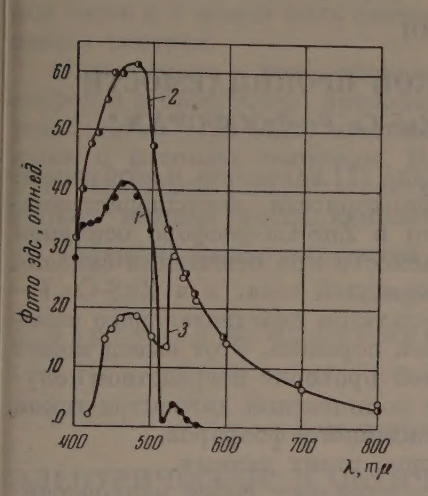


Рис. 1

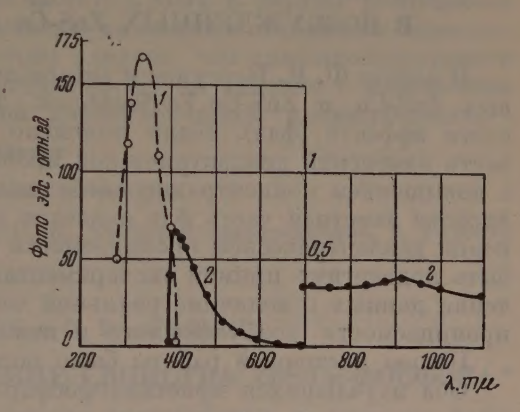


Рис. 2

Рис. 1. Фотоэдс порошкообразного слоя CdS при освещении прерывистым светом: 1 — без приложения потенциала, 2 — в случае приложения потенциала —70V, 3 — в случае приложения потенциала +75 V

Рис. 2. Фотоэдс ZnS.CdS-Cu-фосфо́ра при освещении: 1 — модулированным ультрафиолетовым светом, 2 — модулированным ультрафиолетовым светом при одновременной подсветке немодулированным инфракрасным светом

электронную проводимость. В отношении дополнительного максимума фотоэдс можно предположить, что проводимость является смешанной и, по-видимому, обусловлена какими-то дополнительными локальными центрами фоточувствительности с дырочным типом проводимости.

Также следует отметить, что дополнительные локальные уровни в полупроводниках могут быть обнаружены не только в случае приложения электрического потенциала, но и тем же методом конденсатора и «подсветки» определенного спектрального состава. Например, для фосфо́ра ZnS.CdS-Cu при освещении ультрафиолетовым светом обнаруживается один максимум фотоэдс. Однако одновременное освещение модулированным ультрафиолетовым светом и дополнительным постоянным инфракрасным (красным) светом позволяет обнаружить на краю длинноволновой полосы фотоэффекта новый максимум фотоэдс, простирающийся в видимую и инфракрасную области спектра вплоть до 1 μ и более (рис. 2). Этот дополнительный максимум фотоэффекта может быть обнаружен независимо от «подсветки» методом конденсатора и приложения электрического потенциала.

Таким образом можно сделать следующий вывод.

Определение знака носителя фототока конденсаторным методом при несимметричном освещении выявляет лишь преобладающий тип проводимости полупроводника. Использование метода конденсатора с приложенным электрическим потенциалом повышает чувствительность метода и позволяет дифференцировать тип проводимости в полупроводниках, в которых одновременно присутствуют как электронные, так и дырочные носители тока.

Несомненный интерес представляют опыты, в которых конденсатор с приложенным электрическим потенциалом освещается несимметричными импульсами света.

Цитированная литература

1. Пуцейко Е. К., ДАН СССР, 59, 471 (1948); Изв. АН СССР, Серия физич., 13, 224 (1949).
2. Пуцейко Е. К., ДАН СССР, 67, 1009 (1949).
3. Пуцейко Е. К., Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 34 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

О. В. АГАШКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ZnS-Cu и ZnS-Cu,Fe-ФОСФО́РАХ *

В работе Ф. И. Вергунас и автора доклада [1] изучались в возбужденных ZnS-Cu и ZnS-Cu,Fe-фосфо́рах закономерности фотодиэлектрического эффекта (фдэ). Было выяснено, что в ZnS-Cu-фосфо́ре основная часть изменений диэлектрической проницаемости при освещении связана с повышением концентрации свободных носителей тока, а в ZnS-Cu,Fe-фосфо́ре заметная часть фдэ является результатом действительного изменения диэлектрической проницаемости зерен порошка. Этот вывод может быть подвергнут прямой экспериментальной проверке посредством получения данных о величине реальной части комплексной диэлектрической проницаемости возбужденного и невозбужденного фосфо́ров.

Целью настоящей работы было получение таких данных.

Оба изучавшихся кристаллофосфо́ра представляют собой мелкозернистый порошок, т. е. статически неоднородный диэлектрик, компонентами которого являются зерна фосфо́ра и воздух. Определение диэлектрической проницаемости одного из компонентов смеси по измеренному значению ε смеси и известной величине ε второго компонента возможно только, когда известны объемные концентрации компонентов. В случае смеси порошка фосфо́ра с воздухом объемные концентрации составляющих определить нельзя. Поэтому в настоящей работе образцы готовились в виде взвесей порошка фосфо́ра в прозрачных органических диэлектриках — полистироле и плексигласе. Объемные концентрации задавались при приготовлении.

Мы измеряли частотные зависимости приращений емкости, вызванных освещением в этих образцах. Из полученных частотных зависимостей следовало, что в ZnS-Cu,Fe-фосфо́ре при частоте приложенного поля, равной 2 MHz, поляризация свободных зарядов на границах зерен уже не успевает устанавливаться за период, а изменение емкости за счет освещения еще велико. При той же частоте в ZnS-Cu-фосфо́ре диэлектрические изменения еще связаны с проводимостью, что следует из того, что при более высоких частотах вызванное освещением приращение емкости убывает до нуля.

Авторы [1] считали, что при частоте 2 MHz для ZnS-Cu,Fe-фосфо́ра они определили емкость образца, связанную с действительной частью комплексной диэлектрической проницаемости, а для ZnS-Cu-фосфо́ра — комплексную емкость. Из определенных таким образом значений емкости по формуле Лихтенекера были вычислены величины диэлектрических проницаемостей. Пригодность логарифмической формулы Лихтенекера к данному случаю была проверена на эталонных смесях.

В результате подсчетов оказалось, что диэлектрическая проницаемость ZnS-Cu,Fe- и ZnS-Cu-фосфо́ров в темноте была близка к 8 и одинакова для измерений в полистироле и плексигласе. При освещении ZnS-Cu-фосфо́ра ε возросла при измерениях в полистироле на 100%, а при измерениях в плексигласе — на 200%. При той же интенсивности возбуждения диэлектрическая проницаемость ZnS-Cu,Fe-фосфо́ра возросла на

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии», 3, *1* (1957).

80% для определения как в полистироле, так и в плексигласе. Так как угол диэлектрических потерь у полистирола в 10 раз меньше, чем у плексигласа, то условия поляризации свободных носителей тока на границе раздела зерен порошка кристаллофосфóра и каждого из прозрачных диэлектриков различны. Поэтому полученное увеличение диэлектрической проницаемости ZnS-Cu, Fe-фосфóра является результатом увеличения реальной части ε и может быть связано только с увеличением числа поляризующихся центров.

Определение ε возбужденного ZnS-Cu-фосфóра, помещенного в полистирол и в плексиглас, приводит на частоте 2 MHz к сильно разнящимся результатам. При более высоких частотах значения ε становятся одинаковыми и равными темновым. Из этого следует, что приращение емкости при освещении конденсатора с ZnS-Cu-фосфóром связано с изменением только мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости.

Сибирский физико-технический институт

Цитированная литература

1. Вергунас Ф. И., Агашкин О. В., Оптика и спектроскопия, 3, *3* (1957).

Ф. И. ВЕРГУНАС и О. В. АГАШКИН

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ZnS-Cu-ФОСФÓРА *

Для ZnS-Cu-фосфóра (Cu — 10^{-4} г $г^{-1}$; $t = 1100°$) определялось изменение тангенса угла диэлектрических потерь, $\Delta(tg\delta)$, и емкости конденсатора, содержащего фосфóр, $\Delta C/C_0$, при освещении волной 365 mμ. Сняты зависимости $\Delta(tg\delta)$ и $\Delta C/C_0$ от частоты в интервале $3\cdot10^4 \div 6\cdot10^6$ Hz. В исследованном частотном интервале мы обнаружили четыре максимума для $\Delta(tg\delta)$ и спад от большего постоянного значения к меньшему для $\Delta C/C_0$. Выяснилось, что положения максимумов $\Delta(tg\delta)$ не зависят ни от интенсивности возбуждающего света E, ни от природы вещества, связывающего зерна фосфóра. Относительные высоты максимумов меняются с изменением E. Максимумы $\Delta(tg\delta)$ приписываются электронам, локализованным на уровне прилипания разной глубины.

Мы изучили в области всех четырех максимумов закономерности изменения $\Delta(tg\delta)$ и $\Delta C/C_0$ с применением интенсивности возбуждающего света и изучили релаксационные кривые затухания $\Delta(tg\delta)$ и $\Delta C/C_0$ после выключения возбуждающего света. Для низкочастотных максимумов получены следующие результаты. Во время возбуждения $\Delta(tg\delta)$ с ростом E вначале растет, затем падает, стремясь к постоянному значению. После выключения возбуждения $\Delta(tg\,\delta)$ так же вначале растет, затем падает, стремясь к темновому значению. Емкости же при всех частотах во время возбуждения растут с ростом E, стремясь к насыщению, и монотонно уменьшаются с временем после выключения возбуждающего света.

Нами были изучены температурные изменения $\Delta(tg\,\delta)$ и $\Delta C/C_0$ во время возбуждения и сопоставлены с температурным ходом светосумм, запасаемых на уровнях локализации разной глубины, и сняты термокривые $\Delta(tg\,\delta)$ и сопоставлены с термокривыми люминесценции.

На основании анализа полученных закономерностей для $\Delta(tg\,\delta)$ и $\Delta C/C_0$ и сопоставления их с закономерностями послесвечения делается вывод, что частотные и температурные исследования тангенса угла диэлектрических потерь и изменения емкости могут дать некоторые сведения о параметрах уровней локализации.

Сибирский физико-технический институт

---

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии», 3, *3* (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. И. АНГЕЛОВ

О МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ДЛЯ ЛЮМИНОФОРОВ *

В Институте химических реактивов разработаны методы получения веществ высокой степени чистоты для люминофоров, обеспечивающие содержание примесей Fe, Co, Ni и Mn менее $1 \cdot 10^{-5}\%$ и Cu менее $1 \cdot 10^{-6}\%$ в различных солях Zn, Cd, Ca, Mg, Na, K, Li, Sn, Si, аммония.

Один из методов получения веществ высокой степени чистоты сводится в основном к осаждению тяжелых металлов и железа из растворов чистых (Ч) солей сернистым аммонием. Очистка растворов от тяжелых металлов таким способом происходит удовлетворительно, однако содержание железа в продуктах все же колеблется в пределах $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}\%$.

Дополнительная очистка от железа производится методами кристаллизации и адсорбции, а для сернокислых солей цинка и кадмия — предварительной обработкой перекисью водорода или бромной водой для окисления железа.

Двуокись олова высокой степени чистоты получалась прокаливанием до 1100° щавелевокислого олова, осажденного из чистой (Ч) двуокиси олова щавелевой кислотой.

Кремневая кислота высокой степени чистоты была получена из дважды перегнанного орто-этилового эфира кремневой кислоты.

Другой метод получения веществ высокой степени чистоты основывается на способности некоторых соединений образовывать с присутствующими в реактивных солях примесями комплексные соединения.

Как комплексообразователь нами был применен диэтилдитиокарбамат натрия, который при известных условиях дает прочные соединения со всеми элементами, образующими в водных растворах устойчивые сульфиды. Для извлечения из растворов комплексных соединений элементов с диэтилдитиокарбаматом натрия и избытка диэтилдитиокарбамата натрия был применен активированный уголь. На основе этого принципа разработаны методы получения для люминофоров ряда веществ высокой степени чистоты.

В основном метод сводится к следующему: к концентрированным растворам чистых (Ч) солей при pH = $7 \div 7{,}5$ и комнатной температуре добавляется водный раствор диэтилдитиокарбамата натрия в количестве, необходимом для полного образования комплексных соединений с примесями, после чего раствор обрабатывается активированным углем и фильтруется. При этом все комплексные соединения элементов с диэтилдитиокарбаматом натрия и его избыток адсорбируются углем.

Продукты, полученные после упарки и кристаллизации очищенных таким образом растворов, вполне отвечают требованиям для изготовления люминофоров.

Сернокислые соли цинка и кадмия получаются следующим образом.

К растворам при pH = $5{,}6 \div 5{,}8$ добавляется 1%-ный водно-щелочный раствор диметилглиоксима и водный раствор диэтилдитиокарбамата

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

натрия. После тщательного размешивания раствор через 30 мин обрабатывается активированным углем и фильтруется. Для освобождения раствора от примесей марганца прибавляется небольшое количество аммиака и персульфата аммония для окисления марганца в двуокись. Раствор нагревается до кипения для разложения надсернокислого аммония и фильтруется от осадков. Из очищенных таким образом растворов осаждением сероводородом можно получить соответствующие сульфиды, вполне пригодные для получения люминофоров. Из чистого раствора сернокислого цинка аммиаком можно осадить гидроокись, из которой после промывки, сушки и прокалки до 1000—1100° образуется окись цинка высокой степени чистоты, пригодной для люминофоров.

Метод очистки растворов солей с применением в качестве комплексообразователя диэтилдитиокарбамата натрия обеспечивает получение продуктов более высокой степени чистоты, чем другие методы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов

Е. А. БОЖЕВОЛЬНОВ и В. В. ТРУСОВ

ОЧИСТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ДО ЛЮМИНОФОРНОЙ ЧИСТОТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ *

1. Цель данной работы — разработка хроматографических методов очистки хлоридов и сульфатов цинка, кадмия, щелочных и щелочноземельных металлов от Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} до содержания $1 \cdot 10^{-5}$ % и Cu^{2+} до содержания $1 \cdot 10^{-6}$ %.

2. Очистка концентрированных растворов сильных электролитов от микропримесей катионов хроматографическим методом является проблемной задачей, так как приходится считаться с наличием противоионного эффекта, снижающего поглотительную способность применяемого сорбента; поэтому решение этой задачи представляло и теоретический интерес.

3. Для удаления микропримесей Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} из сульфатов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов мы применили метод, основанный на способности органических синтетических анионитов осаждать эти примеси внутри твердой фазы анионита. Природа продуктов осаждения зависит от присутствующих в растворе катионов и анионов: в разных случаях осаждаются окислы, гидраты окислов, основные соли, соединения типа аминатов и т. д. Разные ионы осаждаются в колонке, образуя хроматографические зоны. До распространения этих зон по всей высоте колонки из нее вытекает очищенный раствор соли.

4. Для удаления этих же микропримесей из растворов сульфатов кадмия и цинка нами был разработан метод с осаждением их на анионитах в виде отрицательно заряженных комплексных ионов.

Условия очистки здесь должны быть таковы, чтобы комплексообразователь не давал комплекса с катионом очищаемой соли, но образовывал его с микропримесями. Кроме того, комплексообразователь должен иметь возможно меньшую константу обмена с анионом очищаемой соли.

5. Оба метода дают возможность очищать концентрированные растворы солей, приближающиеся к насыщенным, с большими выходами продуктов, что выгодно отличает разработанные нами методы от большинства существующих хроматографических методов.

Оба наши метода исключают необходимость внесения в очищаемые соли посторонних веществ (например NH_4^+, J^- и других), что выгодно отличает их от химических методов.

---

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

6. Степень очистки солей нашими методами такова, что при анализе микропримесей приходится работать на пределе чувствительности существующих аналитических методик ($1 \cdot 10^{-5}$ % для Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и $1 \cdot 10^{-6}$ % для Cu^{2+}).

Контроль степени очистки солей от кобальта с применением радиоактивного изотопа Co^{60} показал возможность их очистки до содержания кобальта $3 \cdot 10^{-7}$ %.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов

А. М. ГУРВИЧ, Т. Б. ГАПОН и М. С. РАБИНОВИЧ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СЫРЬЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО В СИНТЕЗЕ ЛЮМИНОФОРОВ*

Хроматографический метод дает возможность разделять вещества, весьма близкие по химическим и физическим свойствам. Он может быть успешно использован для очистки сырья, применяемого в синтезе люминофоров.

В качестве хроматографирующего сорбента при очистке $CdSO_4$ и солей других катионов (обладающих меньшей сорбируемостью на Al_2O_3, чем Cd^{2+}) хорошие результаты дает окись алюминия.

Вопреки имеющимся в литературе данным сульфат цинка не удается удовлетворительно очистить на колонках Al_2O_3 от следов Cu и Fe. Для его очистки нами были применены как неорганические, так и органические сорбенты, последние — в сочетании с активированным углем. Достичь высокой степени очистки сульфата цинка не только от Fe (концентрация в фильтре $(2—3) \cdot 10^{-5}$ % в пересчете на $ZnSO_4$), но и от меди (содержание в фильтрате не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ %) и других тяжелых металлов (Pb, Bi и т. п.) удается на колонке из ZnO в смеси с Al_2O_3 (1 : 10 или 1 : 20). Такое повышение эффективности действия ZnO, примененной в качестве сорбента в хроматографической колонке, по сравнению с ее действием в обычных условиях, является следствием многократности элементарных актов разделения, обусловленной использованием принципа противотока и тесным контактом каждой элементарной порции фильтрующегося через колонку раствора с хемосорбентом. При осаждении ZnS из подкисленного раствора в условиях, когда осаждение Ni и Co (а также Fe^{2+}) мало́, получается продукт люминофорной чистоты, если концентрация Ni и Co в исходном материале не велика.

Раствор сульфата цинка можно очистить от следов меди фильтрацией через колонку, содержащую ZnS в смеси с Al_2O_3.

Особенно хорошие результаты нами были получены при замене осаждения Ni диметилглиоксимом фильтрацией очищаемого раствора через колонку, содержащую диметилглиоксим. В отличие от исследователей, уже использовавших диметилглиоксим и другие органические реагенты в неорганической хроматографии, мы применили в качестве носителя активированный уголь, смешивая его с диметилглиоксимом и помещая смесь или уголь с адсорбированным на нем диметилглиоксимом над слоем чистого угля. Это позволило избежать попадания в фильтрат слегка растворимого в воде диметилглиоксима, а также произвести очистку раствора не только от Ni, но и от Cu, Co и Fe, образующих при $pH \geqslant 5{,}8$ устойчивые внутрикомплексные соли с диметилглиоксимом, адсорбирующиеся углем. Этим способом удается очищать от Cu, Fe, Ni и Co также соли кадмия, щелочных и щелочноземельных металлов, причем достигается высокая степень чистоты, практически не зависящая от

---

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

сходных концентраций примесей в широких пределах. Специфичность орбции примесей в такой колонке обусловливает ее исключительно ысокую рабочую емкость.

Аналогичный эффект дало использование колонок из угля и α-нитрозо--нафтола.

Все разработанные нами методы очистки были проверены путем изго-овления из очищенных материалов люминофоров (Zn,Cd)S-Ag, ZnS-Ag, nS, $CaWO_4$, которые испытывались при возбуждении рентгеновыми ультрафиолетовыми лучами. Метод очистки на колонках из активиро-анного угля и диметилглиоксима, как наиболее простой, универсальный, ффективный и дешевый, внедрен в производство люминофоров.

Химико-фармацевтический завод
им. Н. А. Семашко
Институт физической химии
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ И. И. АНГЕЛОВА; Е. А. БОЖЕВОЛЬНОВА и В. В. ТРУСОВА; А. М. ГУРВИЧА, Т. Б. ГАПОН и М. С. РАБИНОВИЧА

Вопрос (И. И. Ангелову).— Какой же метод Вы, собственно, рекомендуете для очистки растворов $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ на производстве?

И. И. Ангелов.— Для производства нужно выбрать тот метод, который дает аксимальную очистку продуктов и который является простым, быстрым, безвредным дешевым.

Я лично считаю, что метод с диэтилдитиокарбаматом натрия обеспечивает более ысокую степень очистки. По этому методу содержание меди получается меньше $\cdot 10^{-7}\%$, что очень важно для получения люминофоров.

Вопрос.— Считаете ли Вы предлагаемый Вами метод достаточно разработан-ым для внедрения в производство?

И. И. Ангелов.— Мы этим методом изготовили несколько десятков килограм-ов продуктов для ФИАН. Насколько мне известно, ФИАН был удовлетворен каче-твом этих продуктов.

Вопрос.— Достаточен ли выпуск диэтилдитиокарбамата для удовлетворения озрастающей потребности в нем?

И. И. Ангелов.— Потребность в нем на тонну продукта не велика, потому та потребность может быть удовлетворена.

Вопрос.— Интересно знать Вашу точку зрения на применение ионитов для олучения чистых веществ.

И. И. Ангелов.— Метод ионитов связан с очень большой затратой времени а их очистку и регенерацию. Кроме того, он не обеспечивает полной очистки раствора т всех примесей элементов, особенно от марганца.

Вопрос.— Не мешает ли применению диэтилдитиокарбамата натрия для чистки растворов сернокислых солей цинка и кадмия то обстоятельство, что послед-ие сами образуют комплексы с этим реактивом?

И. И. Ангелов.— Кадмий и цинк действительно образуют комплексные со-динения с диэтилдитиокарбаматом натрия, но это соединения непрочные.

Вопрос.— При каком pH ведется очистка растворов в вольфрамате аммония?

И. И. Ангелов.— При pH=7,5.

Вопрос.— Мы проводили опыты по получению двуокиси олова по Вашей ме-одике. При этом всегда образовывалось и металлическое олово. Образовывалось ли но у Вас?

И. И. Ангелов.— Нет, мы не наблюдали образования металлического олова.

И. С. Рассонская.— В каком виде передавался Вами в ФИАН препарат ульфата кадмия?

И. И. Ангелов.— В виде раствора.

Вопрос (Е. А. Божевольнову).— Какова производительность установки?

Е. А. Божевольнов.— Производительность установки зависит не только от мкости, но и от количества примесей. Расход веществ (в кг) при очистке $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$:

Вещество	За 1 цикл	На 10 кг выхода	Вещество	За 1 цикл	На 10 кг выхода
инк сернокислый . . .	24	10,2	Серная кислота (ЧДА)	0,1	0,04
ерная кислота (техн.)	0,8	0,3	Нитрозо-р-соль (Ч)	0,005	0,002
атр едкий (ЧДА) . . .	0,15	0,06	Вода дистиллированная	50	21

Объем анионита ПЭ-9 в набухшем состоянии в каждой колонке 335 мл, ∅ колонки — 3,5 см; площадь сечения колонки — 9,6 см². Время полного цикла — 5,25 суток, время регенерирования — 1,25 суток.

Вопрос (А. М. Гурвичу).— Каково содержание Fe, Cu, Ni и Co в препаратах, очищенных хроматографическим методом? Какими методами Вы пользовались для определения указанных примесей?

А. М. Гурвич.— Мы пользовались теми же методами анализа, какими пользуются на «Красном химике» и в ИРЕА.

Железо в очищенных растворах содержится в концентрации $2 \div 4 \cdot 10^{-5}$%; никель и кобальт мы не обнаруживаем химическими методами; кобальт содержится в концентрации не выше, чем $1 \cdot 10^{-5}$, однако при осаждении в кислой среде концентрация кобальта падает настолько, что он не обнаруживается даже методом радиоактивных индикаторов.

Вопрос.— Каковы данные о содержании анионных примесей в люминофорах, полученных из сульфида цинка?

А. М. Гурвич.— Это не является предметом моего доклада и не изучалось детально.

Вопрос.— Очищает ли угольно-диметилглиоксимовая колонка раствор сульфата цинка от марганца?

А. М. Гурвич.— Нет, но содержание марганца в сульфате цинка настолько незначительно, что марганец полностью уходит с маточным раствором.

Вопрос.—Удается ли вам полностью очистить активированный уголь от марганца?

А. М. Гурвич.— Безусловно.

Л. Я. Марковский.— Доложенные методы тонкой очистки представляют значительный интерес. В Гос. институте прикладной химии было произведено сравнение всех трех методов. Я думаю, что небезынтересно привести полученные результаты. Применение диэтилдитиокарбамата позволяет получить растворы $ZnSO_4$ и $CdSO_4$, содержащие менее $1 \cdot 10^{-5}$% примесей. Методика очень проста и при соответствующем аппаратурном оформлении безусловно может представлять практический интерес. Применение ионитного метода также дает хорошую степень очистки, однако использование этого метода затрудняется необходимостью частой регенерации ионита. Неплохие результаты дает также применение угольно-диметилглиоксимовых колонок, однако по степени очистки, особенно по железу, этот метод уступает диэтилдитиокарбаматному методу.

А. А. Бундель.— История цинк-сульфидных люминофоров прошла через два этапа. Ленардовский период с его несовершенной техникой очистки исходных веществ закончился в начале 30-х годов. Вследствие недостаточной чистоты применявшегося сульфида цинка результаты работы этого периода почти полностью обесценены. Второй период, начавшийся с работ Шлееде, продолжается еще и сейчас. Основой всех применяющихся ныне цинк-сульфидных люминофоров является ZnS, способный к самоактивации. Разработка методов его получения заложила фундамент для современных успехов химии этого класса люминофоров. Однако препятствием по пути к дальнейшему, более глубокому проникновению в строение центров свечения и по сей день является недостаточная чистота исходного продукта: промышленные препараты его содержат до нескольких единиц седьмого знака грамма железа и меди на 1 г ZnS.

Дальнейшее расширение знаний о строении ZnS-люминофоров и повышение качества промышленных изделий может быть достигнуто при условии повышения чистоты исходного ZnS. Разрабатывающиеся ныне адсорбционные методы очистки позволяют надеяться, что в скором времени мы получим более чистый сульфид цинка.

Сравнение результатов, полученных на заводе им. Н. А. Семашко, с данными, сообщенными Е. А. Божевольновым и И. И. Ангеловым, показывает, что метод первого дает возможность получать препарат обычного качества только в комбинации с кислотным осаждением. Этот прием эффективен по отношению к металлам группы железа, но не может уменьшить содержания меди в конечном продукте сравнительно с содержанием ее в исходных растворах.

Методы Е. А. Божевольнова и И.И. Ангелова позволяют снизить содержание примесей по сравнению с исходными по крайней мере на 1,5 порядка. Поэтому они должны привлечь к себе самое большое внимание и их нужно довести до состояния производственных технологических методик.

До сих пор внимание работающих над приготовлением люминесцирующих сульфидов было обращено только на металлические примеси. Этого недостаточно, так как содержание в продукте некоторых анионных примесей сказывается на свойствах люминофоров не менее губительно. Достаточно указать на то, что чистые по металлам препараты люминофорного ZnS завода «Красный химик» содержат большое и непостоянное количество сульфат-иона и свободной серной кислоты, что делает их непригодными для изготовления некоторых марок люминофоров. Необходимо, чтобы очистка от анионных примесей также была постоянно в поле зрения занимающихся изготовлением люминесцирующих сульфидов.

Ю. С. Леонов.— Мы проверяли метод получения двуокиси олова через оксалат олова, рекомендуемый Институтом реактивов (ИРЕА).

При прокалке оксалата олова при температуре 1000—1100° наряду с двуокисью

[ол]ова образуется металлическое олово. Об этом ничего не сказано в методике ИРЕА. [П]оэтому мне кажется, что эта методика является в этом отношении недоработанной.

Г. В. Максимова — В ФИАН я проводила под руководством М. А. Констан[ти]новой-Шлезингер работу с сульфатом кадмия, очищенным по методике Божевольно[ва] и Ангелова. Кривые нагревания этих препаратов сильно различаются между собой, [и] по нашему мнению, препарат Божевольнова чище. Так, на кривой нагревания суль[фа]та кадмия Божевольнова наблюдается пять обратимых эндотермических эффектов, [с]оответствующих полиморфным превращениям. На кривой нагревания сульфата [ка]дмия Ангелова из пяти эффектов остается только два. Три полиморфных превра[щ]ения снимаются, по-видимому, примесями. Кроме того, на кривой нагревания суль[фа]та кадмия наблюдается большой экзотермический эффект в интервале 350÷450°, [ко]торый, возможно, связан с окислением органических примесей.

М. С. Рабинович.— Разработка хроматографического метода очистки рас[тв]оров вольфрамата аммония привела к получению вольфрамата кальция высокой [ст]епени чистоты. Метод очистки заключается в фильтрации сильно щелочных раство[ро]в $(NH_4)_2WO_4$ (pH∼12) через колонку, содержащую $Al_2O_3 : ZnS$ в отношении 10 : 1. [Н]овый метод внедрен в производство на заводе им. Семашко вместо существовавшего [ра]нее метода, который основан на очистке вольфрамата аммония рубеановодородной [ки]слотой и двойном переосаждении $CaWO_4$.

М. А. Константинова-Шлезингер. В связи с двумя первыми докла[да]ми, представленными от ИРЕА, считаю необходимым отметить, что нам в нашей [ра]боте по синтезу кристаллофосфо́ров все еще приходится самим проводить очистку [пр]именяемых препаратов. Такое положение ненормально и тормозит работу по син[те]зу фосфо́ров. Кроме того, методики ИРЕА по получению веществ высокой степени [чи]стоты, которые мы пробовали использовать, оказались недостаточно отработанными, [и] пришлось проводить работу по их уточнению.

И. Г. Шафран.— Для дальнейшего улучшения качества кристаллофосфо́ров [не]обходимо предварительно выяснить максимально допустимое содержание отдельных [эл]ементов. Для этого, естественно, следует иметь наиболее чистые исходные вещества. [Од]нако необходимые для этой цели небольшие количества таких веществ совершенно [не]обязательно получать методами, целесообразными при получении продуктов, выпус[ка]емых в больших количествах. Для этого, например, могут быть с успехом исполь[зо]ваны разработанные при установлении методов анализа способы отделения примесей.

Важность предварительного выяснения максимальных допустимых количеств [пр]имесей можно показать на примере, когда исследователями было предъявлено тре[бо]вание разработать метод технологического получения солей цинка, содержащих [не] более $1 \cdot 10^{-5}$% свинца. В дальнейшем оказалось, что содержание примеси свинца [да]же в количестве $5 \cdot 10^{-4}$% не оказывает заметного влияния на качество люминофоров, [пр]иготовленных из сульфидов цинка.

А. М. Гурвич.— Из сопоставления данных химического анализа, приведенных [в] нашем докладе и в докладах Ангелова и Божевольнова, видно, что степень очистки [ра]створов $ZnSO_4$, $CdSO_4$, а также солей щелочных и щелочно-земельных металлов на [уг]ольно-диметилглиоксимовой колонке, по крайней мере от Cu, Co и Ni, не ниже, [че]м степень очистки, достигаемая методами, предложенными Ангеловым и Божеволь[но]вым.

Мешающие влияния различных примесей обусловливают неточность аналити[че]ских данных и большой разнобой в результатах аналитической проверки доложен[ны]х здесь методов очистки в различных лабораториях*.

Для ликвидации разнобоя в результатах проверки предложенных методов в раз[ли]чных лабораториях представляется целесообразным применение метода радиоактив[ны]х индикаторов.

Нам кажется, что в данное время наиболее правильно судить о степени очистки [по] качеству люминофоров, получаемых из очищенных растворов, тем более, что полу[че]ние люминофоров высокого качества как раз и является целью нашей работы.

Д. М. Корф.— Метод очистки растворов $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ от примесей в произ[во]дстве люминофоров на нашем заводе весьма далек от совершенства, поэтому рацио[на]лизация этой стадии производственного процесса нам представляется весьма необ[хо]димой. Из-за несовершенства процесса очистки производство вынуждено предъяв[ля]ть весьма высокие требования к исходному металлическому цинку и этим в значи[те]льной степени удорожать стоимость люминофоров. Кроме того, существующий у нас [пр]оцесс очистки требует большой затраты рабочего и производственного времени. [Ос]новной задачей в этом вопросе является упрощение процесса, сокращение его [дл]ительности и повышение эффективности. У меня нет той уверенности, которую здесь [в]ысказал Гурвич, в отношении очистки растворов на производстве на колонках, [за]полненных диметилглиоксимом с активированным углем. Масштабы производства

* *Примечание при корректуре.* При сопоставлении этих результатов следует [им]еть в виду, что концентрации примесей лежат вблизи предела или за пределом [чу]вствительности применяемых методов анализа, и потому выводы, которые делают[ся] на основе аналитических данных, пересчитанных на сухое вещество при различ[но]й концентрации соли в очищаемых растворах, могут оказаться ошибочными.

завода им. Семашко и завода «Красный химик» различны. Нам нужен метод, позво-ляющий вести очистку значительного количества растворов в сутки, не требующи большого увеличения производственных площадей. Метод завода им. Семашко этом требованию не удовлетворяет. Завод «Красный химик» применяет данный метод тольк в конечной стадии очистки и для относительно небольшого количеств растворо

Метод очистки растворов сернистым аммонием, предложенный ИРЕА, как пока-зала проверка, является удовлетворительным, но он не очищает от никеля, который как известно, сильно влияет на свойства люминофора. Работа в области усовершен-ствования методов очистки растворов $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ должна продолжаться.

Точно так же необходимы дальнейшие исследования по разработке более быстры аналитических методов — экспресс-методов.

И. И. Ангелов.— Тов. Марковский из ГИПХ проделал очень большую и важ-ную работу. Он проверил все существующие методы получения веществ высокой сте-пени чистоты, необходимые для синтеза люминофоров, и дал объективное заключение. Согласно его заключению, самые лучшие результаты были получены при очистке ве-ществ при помощи комплексообразователя— диэтилдитиокарбамата натрия.

Заводом «Красный химик» этот метод до сих пор не внедрен в производство.

Тов. Константинова-Шлезингер для своих термографических исследований поль-зовалась $CdSO_4$, полученным двумя различным методами; она считает, что продукт полученный по методу диэтилдитиокарбамата, дает какой-то термический эффект, и из этого делает заключение, что $CdSO_4$, полученный по этому методу, не пригоден для люминофоров. Но она не учла того, что раствор $CdSO_4$ нами очищался для получения из него CdS, а не кристаллогидрата $CdSO_4$. Такой раствор содержал $(NH_4)_2SO_4$, кото-рый не мешает получению чистого CdS, но может мешать получению чистого кристалло-гидрата $CdSO_4$. Эти примеси могли обусловить наблюдавшийся ею термический эффект.

Тов. Гурвич с завода Семашко говорил, что угольно-диметилглиоксимовый метод дает хорошие результаты очистки, однако метод очистки при помощи диэтилдитиокар-бамата натрия обеспечивает получение продуктов более высокой степени чистоты.

При спекании щавелевокислового олова образуется, наряду со SnO_2, также SnO — черного цвета. В случае недостатка воздуха возможно образование и металлического олова. Вопрос сжигания и окисления продукта до SnO_2 должен быть доработан.

Е. А. Божевольнов.— Из всех выступлений в дискуссии следует, что хро-матографические методы открывают новые возможности и вносят существенный вклад в дело очистки солей.

Надо иметь в виду, что не может быть универсального метода для всех случаев очистки. Каждый метод хорош на своем месте: там, где требуется особенно высокая чистота солей, следует предпочесть хроматографические методы; в тех случаях, где недопустимо внесение посторонних примесей в соль (например NH_4^+ или J^-, или Na^+), единственным методом очистки остается метод с применением анионитов.

Производственникам следует иметь также в виду, что если брать более чистые исходные вещества, чем в наших опытах, то можно во много раз увеличить межрегене-рационный период. Очевидно также, что методы с применением анионитов являются оправданными и необходимо расширить работы в этом направлении.

А. М. Гурвич.— Д. М. Корф сообщил, что хроматографический метод очистки сырья на угольно-диметилглиоксимовых колонках применяется при получении люмино-форов, к качеству которых предъявляются особо высокие требования. Этот факт с не-сомненностью подтверждает, что предлагаемый нами метод обеспечивает высокую сте-пень очистки солей. Д. М. Корф считает, однако, что угольно-диметилглиоксимовые колонки мало пригодны для применения в масштабах большого производства ввиду их низкой производительности. Проведенное в последнее время Т. Б. Гапон и нами исследование, результаты которого кратко упомянуты в докладе, показывает, что скорость фильтрации через угольно-диметилглиоксимовые колонки может быть зна-чительно увеличена по сравнению с той скоростью, с какой очистка производится в настоящее время. Важно подчеркнуть, что, в отличие от методов, разработанных Ангеловым и Божевольновым, вносившими комплексообразующий агент в раствор, мы вносим комплексообразующий агент в колонку, так что не только адсорбция, но и химическая реакция происходят непосредственно в колонке и образующиеся вещества адсорбируются в момент их образования.

И. Г. Шафран.— В своем выступлении тов. Гурвич сказал, что при проведе-нии определений примеси железа в одном и том же препарате сульфида цинка в разных лабораториях получаются различные результаты. Это может быть объяснено приме-нением в этих случаях соляной кислоты различной степени очистки.

Проведенные нами анализы образцов сульфида цинка, полученных в лаборатори неорганических реактивов нашего института, показали содержание железа в этих препаратах $\sim 10^{-5}\%$ с погрешностью определения, не превышающей 25% относитель-ных. Проанализированные по этой методике образцы сульфида цинка, ранее выпускав-шегося заводом «Красный химик», показали содержание в них примеси железа $\sim 10^{-4}\%$

В своем докладе я упомянул о разработанном нами экспресс-методе определени примеси никеля в сернокислом цинке на основе предложенного нами принципа этало-нирования. Аналогичным путем, по-видимому, могут быть разработаны в экспресс методы определения примесей других элементов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. Г. ШАФРАН

НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ПРИМЕСЕЙ *

Автором совместно с работавшей под его руководством группой сотрудников Всесоюзного научно-исследовательского института химических реактивов были разработаны методы определения примесей $1\cdot10^{-6} \div 1\cdot10^{-5}$ % Cu, $1\cdot10^{-5}$ % Fe, $1\cdot10^{-5}$ % Co, $1\cdot10^{-5}$ % Ni и некоторых других элементов в особо чистых исходных веществах для получения светосоставов (ZnS, CdS, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4F, $(NH_4)_2MoO_4$, $(NH_4)_2WO_4$, ZnO, SiO_2, CaO, MgO, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Li_2CO_3, $SrCO_3$, $NaCl$, KCl, $LiCl$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $BaCl_2$ и др.). В ряде случаев успех был достигнут в результате применения предложенных автором следующих новых методов отделения и определения примесей.

1. Отделение примесей железа и т. п. в виде свежеосажденных гидроокисей либо других труднорастворимых соединений путем пропускания растворов препаратов через колонку со стеклянной ватой, примененной в качестве адсорбента, с последующим извлечением этих примесей при помощи подходящих растворителей. Стеклянная вата имеет сильно развитую гладкую поверхность, которая может быть легко регенерирована промыванием кислотой и т. п. Применение стеклянной ваты ограничено степенью растворимости отделяемых соединений примесей.

2. Метод циклического концентрирования. Сущность этого метода состоит в том, что применяют органический растворитель и несколько реактивов, которые обусловливают переход определяемой примеси при одном значении pH среды из раствора препарата в слой растворителя, а при другом значении pH среды — в водный слой, при помощи которых проводят концентрирование примеси из большого объема раствора в малый конечный объем, используемый для определения. Так, например, при определении железа его экстрагируют в виде роданида несколькими порциями изоамилового спирта из подкисленного раствора препарата. Органические слои собирают и обрабатывают сульфосалициловой кислотой и аммиаком; при этом роданид железа разрушается, а железо переходит в водный раствор в виде сульфосалицилата железа, более прочного в аммиачной среде. Водный слой подкисляют, прибавляют роданистый аммоний и вновь проводят экстракцию роданида железа, которой вследствие малой прочности в этой среде сульфосалицилата железа не мешает присутствие сульфосалициловой кислоты. Этот метод не имеет ограничения, указанного для метода адсорбции.

3. Метод очистки растворов препаратов от примесей меди и т. п. пропусканием через колонку со смолой (анионитом), имеющей аминогруппы, образующие с этими примесями прочные комплексы типа аммиакатов. Таким путем удалось очистить ряд препаратов, потребовавшихся для разработки методов анализа, до содержания меди $<5\cdot10^{-7}$% и т. д.

Кроме того, был предложен ряд других приемов повышения чувствительности и точности определений, использованных в разработанных методах анализа, описанных в тексте доклада.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. А. БУНДЕЛЬ и А. И. РУСАНОВА

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ *

Из 22 элементов, для которых установлена способность активировать ZnS, 15 вызывают люминесценцию в полосах, максимумы которых располагаются в узком интервале длин волн 520÷570 mμ. При этом индивидуальные химические и иные свойства этих активаторов весьма различны; достаточно сказать, что шесть из них являются типичными металлоидами, принадлежащими к V и VI группам периодической системы, остальные девять — металлы I—IV групп. Это подтверждает мысль Клязенса о том, что акт излучения происходит не с активатора, а с ионов серы, принадлежащих решетке основного вещества.

Малое влияние природы активатора на люминесценцию приводит к выводу, что люминофор образуется при взаимодействии основного вещества и активатора в виде нейтральных атомов.

Прямое доказательство этому дают опыты по получению люминофоров введением в кристалл ZnS активаторов O, S, P, Se, Fe, Zn, Cd и Hg, взятых в элементарном состоянии из газовой фазы.

Опытным путем доказано, что, вопреки часто высказывавшемуся мнению, плавни не участвуют в образовании центров свечения и не являются поставщиками ионов, компенсирующих заряд активатора, якобы внедряющегося в решетку ZnS в виде иона. Роль плавней сводится к воздействию на кинетику образования люминофора. Неудаляемое отмывкой вещество плавня содержится не в кристаллах люминофора, а фиксируется в межкристаллитных пространствах.

Внедрение элементарного активатора (с нулевой валентностью) в решетку ZnS приводит к нарушению стехиометрического соотношения ионов основного вещества. Нарушения стехиометрического соотношения представляют широко распространенные явления. Термодинамически они являются результатом термической диссоциации твердого вещества в газовой или жидкой фазе и различия коэффициентов распределения продуктов диссоциации между твердой и газовой (или жидкой) фазами. В случае преднамеренно не активированных ZnS- и CdS-люминофоров обогащению твердой фазы сверхстехиометрическим металлом способствует резкое неравенство парциальных давлений первичных продуктов диссоциации (металла и одноатомной серы), возникающее вследствие одновременно протекающей ассоциации атомарной серы в двухатомные молекулы.

Диссоциационный механизм активации сульфидов Zn и Cd объясняет различную устойчивость активированных металлами люминофоров к сульфуризации и различие концентраций, при которых проявляется активирующее действие различных активаторов (например Ag и Cu, с одной стороны, и Pb и Cd, с другой). Ориентировочный подсчет, произведенный для системы ZnS.CdS для концентрации CdS, при которой происходит подавление полосы цинка, дает хорошее совпадение с опытом.

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Созещания по люминесценции», Тарту, 1957.

Активация ZnS введением активаторов — элементов из газовой фазы — обнаруживает различия во взаимоотношениях их с основным веществом, хорошо согласующиеся с термодинамическими данными и данными о растворимости активаторов и продуктов их реакции с ZnS в сульфиде Zn.

Институт рентгенологии и радиологии
им. В. М. Молотова

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. А. БУНДЕЛЯ и А. И. РУСАНОВОЙ

Вопрос.— Изложите, пожалуйста, кратко метод Вагнера.

А. А. Бундель.— Он описан в ZS. phys. Chem., 22, 199 (1933). Идея метода чрезвычайно проста. Авторы были заинтересованы в определении природы переносчиков тока в Cu_2O и Cu_2S и предложили следующий прием: подвергать образцы с Cu_2S прокалке в парах S, а после этого изучать изменение электропроводности, знака носителей тока и число переноса. Отсюда они делали путем соответствующего логического умозаключения вывод о структуре полупроводников. Этот метод может быть использован и для решения других вопросов.

Вопрос.— Вами измерялось давление диссоциации или Вы брали литературные данные?

А. А. Бундель.— Мы брали литературные данные, материал имеется чрезвычайно обширный (работы Герасимова, Капустинского, Брицке). Мы пользовались данными, опубликованными Погореловым; у меня сначала было очень подозрительное отношение к данным Погорелова, потому что упругость пара у него на три порядка выше, чем у всех прочих авторов. Далее выяснилось, что здесь все объясняется просто. Все, кто вел исследование методом протока, брали не один ZnS, но добавляли к нему металлический цинк и исследовали равновесие в системе ZnS-Zn. Погорелов же, хотя тоже работал по методу протока, но конденсировал цинк и определял упругость пара, не вводя ни цинка, ни кадмия. Когда вы вводите цинк или кадмий, то у чистого цинка и кадмия упругость пара в 10^3 раз больше, чем у атомарного металла над ZnS.

Б. М. Гугель.— В недавно опубликованной работе Боуэрса и Меламеда* приведено экспериментальное доказательство того, что в фосфо́ре ZnS-Cu активатор не может находиться в атомарном состоянии, так как фосфо́р при этом был бы парамагнитен, а реальный фосфо́р ZnS-Cu диамагнитен при всех концентрациях меди. Таким образом, в случае этого фосфо́ра развиваемое докладчиком представление о состоянии активатора следует изменить. Это, конечно, не доказывает невозможности существования в ZnS избыточных атомов Zn, S, Se и т. д., но вместе с тем показывает, что развиваемые воззрения не могут считаться универсально применимыми.

По вопросу компенсации зарядов ионами Cl и т. д. необходимо отметить, что компенсацию заряда можно осуществить и путем образования анионных вакансий. Последний метод энергетически менее выгоден, и поэтому реальные фосфо́ры без Cl образуются с трудом, при длительном прокаливании, что и соответствует данным докладчика.

А. А. Бундель — Я утверждаю лишь, что для образования люминофора достаточно привести в соприкосновение кристалл ZnS и активатор в состоянии нулевой валентности, но не вдаюсь в обсуждение дальнейшей судьбы активатора в кристалле. Что же касается работы Боуэрса и Меламеда, то полученные ими результаты недостаточны для каких-либо категорических заключений.

---

* Bowers R., Melamed N. T., Phys. Rev., 99, 1781 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. Н. ШЕХТЕР, И. А. МЯСНИКОВ и С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ, КАТАЛИТИЧЕСКИМИ И АДСОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ «САМОАКТИВИРОВАННЫХ» КРИСТАЛЛОВ ZnO и ZnS*

Нами исследована связь люминесцентных, каталитических и адсорбционных свойств тонких пленок и высокодисперсных порошков чистых ZnO и ZnS.

Исследования показывают, что каталитически активными центрами в чистой ZnO в отношении применяемой реакции (дегидрирования метанола) следует считать совокупность нестехиометрического иона Zn^{+}, находящегося у поверхности, и электрона зоны проводимости. Процесс каталитического распада метанола на ZnO оказывает на катализатор восстановительное действие, увеличивая концентрацию избыточного Zn на поверхности, изменяя соответственно и спектр люминесценции и каталитическую активность. Опыты, проведенные нами с контролируемым внедрением радиоактивного цинка (Zn^{65}) в образцы, подтвердили предлагаемые нами модели активного каталитического и люминесцентного центра. Тушение полос люминесценции ZnO-Zn и ZnS-Zn соответственно кислородом и парами серы приводит также к снижению каталитической активности.

При адсорбции кислорода на ZnO снижается и люминесценция и электропроводность. Кислород адсорбируется на таком центре с захватом электрона из зоны проводимости, образуя временное соединение $Zn^{+}O^{-}_{2}$, что препятствует вторичной ионизации избыточного иона и рекомбинации его, сопровождаемой излучением, уменьшая тем самым интенсивность люминесценции. При адсорбции кислорода блокируются лишь центры, находящиеся у поверхности и на «стыках» кристалликов, что обусловливает значительно меньшее изменение люминесценции, чем электропроводности. Действие ультрафиолетового света из области фундаментального поглощения вызывает фотодесорбцию кислорода. Длительное действие γ-излучения в атмосфере кислорода приводит к более прочному занятию таких центров кислородом (окислению образца). Нами проводились также опыты по облучению нейтронами образцов катализаторов-люминофоров.

Изучались люминесценция и каталитические свойства определенным образом приготовленной системы ZnO.ZnS, которая по каталитической активности и другим характеристикам отличается от сопоставляющих ее компонент.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. Н. ШЕХТЕРА, П. А. МЯСНИКОВА и С. А. ПШЕЖЕЦКОГО

Вопрос.— Каталитическая активность образцов, по-видимому, является поверхностным свойством твердых тел. Люминесцентные же свойства рассматриваются как свойства центров свечения в объеме. Какую Вы усматриваете связь между этими двумя различными явлениями?

Л. Н. Шехтер.— Поскольку мы имеем какую-то концентрацию цинка в объеме, следует ожидать, что некая концентрация цинка имеется и на поверхности. Радиус электронных оболочек у активаторов — отдельных посторонних атомов, вкрапленных в кристалл,— гораздо больше, чем у изолированных атомов. Поэтому проявлять активные свойства могут и активаторы, находящиеся в глубине кристалла на несколько атомных радиусов от его поверхности. Имеется ряд работ, где показано, что в ряде случаев люминесценцию обеспечивают активаторы, расположенные также очень близко от поверхности.

Вопрос.— Вы исследовали образцы окиси цинка, полученные при прокаливании, которые представляли собой не только обычные слабые люминофоры, но и обладающие активностью. Исследовались ли одновременно фотокаталитические свойства? Как рассматриваете Вы тот факт, что некоторые промотирующие добавки, тушащие люминесценцию, повышают каталитические свойства полупроводника?

Л. Н. Шехтер.— Исследовались образцы, полученные осаждением цинка в атмосфере кислорода. Эти образцы обладают достаточно хорошей люминесценцией. Фотокаталитические свойства не исследовались.

А. А. Красновский.— Очень соблазнительна идея о том, что нарушение кристаллической решетки, определяющее люминесценцию, определяет также каталитическую и фотокаталитическую активность.

Нужно сказать, что в случае фосфóров движение электронов видно в наиболее явной форме. Поэтому для химиков-аналитиков, для фотохимиков фосфóры представляют чрезвычайно интересный объект. По существу, химики до сих пор очень плохо представляют себе строение активных центров, обусловливающих катализ и фотосинтез, а физики, с другой стороны, более отчетливо представляют себе природу центров, обусловливающих свечение. Поэтому фосфóры, казалось бы, должны быть исключительно благодарным объектом для химиков, изучающих природу фотокаталитических реакций. До сих пор химики сравнительно мало используют те результаты, которые им дают исследователи, работающие в области фосфóров. Частично это объясняется тем, что сами фосфóры представляют собой достаточно грубо дисперсные порошки, и, поскольку они обладают сравнительно малой удельной поверхностью, каталитический эффект у них сравнительно слабо выражен.

Исключительно удачным объектом, объединяющим и свойства люминофоров и свойства катализатора, является окись цинка. Поэтому естественно, что за последние годы чрезвычайно возрос интерес к этому объекту.

В докладе, который мы сейчас прослушали, было, на мой взгляд, убедительно показано, что каталитические свойства некоторых образцов окиси цинка действительно могут быть связаны с центрами, определяющими ее люминесценцию. Однако мне кажется, что эти выводы нельзя распространять на все реакции этого типа.

В связи с этим мне хотелось бы указать на некоторые наблюдения, которые нами были сделаны около 20 лет назад. Мы исследовали действие адсорбированных из раствора ионов на каталитическую и фотокаталитическую активность окиси цинка и двуокиси титана.

Результат был такой: у окиси цинка, так же как и у других окислов, на которые каталитически разлагается перекись водорода, эта активность выражена сравнительно слабо; с другой стороны, окись цинка обладает способностью к фотокаталитическому образованию перекиси из воды и кислорода. Оказалось, что адсорбция на поверхности окиси цинка некоторых ионов тяжелых металлов усиливает ее каталитические свойства. При этом люминесценция окиси цинка тушится.

Эти выводы явно не выражены у двуокиси титана, которая обладает весьма слабой флуоресценцией.

Е. К. Пуцейко.— Установленный докладчиками параллелизм между люминесценцией, каталитическими и абсорбционными свойствами не всегда имеет место. По данным наших работ установлены факты, когда окись цинка с весьма яркой люминесценцией, на 2—3 порядка выше обычной, обнаруживает низкую фотопроводимость и адсорбционные свойства.

Ф. Ф. Волькенштейн.— Докладчикам был задан вопрос: каково происхождение связи между каталитической активностью, являющейся типичным поверхностным свойством, с одной стороны, и люминесценцией или электропроводностью, являющимися типичными объемными свойствами, с другой стороны. Я хотел бы дать ответ на этот вопрос. Тот ответ, который дает электронная теория катализа.

На поверхности полупроводника всегда имеется некоторая концентрация свободных электронов и свободных дырок. Можно показать, что эти электроны и дырки выполняют функции свободных валентностей, которые и ведут каталитическую реакцию на поверхности полупроводника. Активность катализатора определяется концентрацией этих свободных валентностей на поверхности. Однако поверхность находится в равновесии с объемом. Концентрация электронного (дырочного) газа на поверхности

однозначно определяется его концентрацией в объеме. Таким образом, факторы, изменяющие концентрацию электронного (дырочного) газа внутри кристалла, изменяют и его каталитическую активность. Таким путем осуществляется связь между поверхностью и объемом. Электронный (дырочный) газ является здесь связующим звеном.

Второй вопрос, на котором я хотел бы остановиться — вопрос о каталитических активных центрах на поверхности окиси цинка. Авторы считают такими центрами сверхстехиометрические ионы Zn^{+}. Согласно электронной теории, такими центрами являются свободные валентности, блуждающие по поверхности или застрявшие на дефектах. Здесь нет противоречия. Ионы Zn^{2+} или Zn^{+}, выброшенные на поверхность, являются акцепторами электронов, т. е., иначе говоря, служат центрами локализации для свободных валентностей. Локализация свободной валентности превращает ион Zn^{2+} в ион Zn^{+} или ион Zn^{+} в нейтральный атом Zn. Ионы Zn^{+} или атомы Zn, размещенные на поверхности, действительно должны выполнять, с точки зрения электронной теории, функции активных центров, поскольку они представляют собой локализованные свободные валентности поверхности. Роль структурных дефектов поверхности (с локализованными на них валентностями) как активных центров рассматривалась в электронной теории катализа еще несколько лет назад. Л. Н. Шехтер, И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий при интерпретации полученных ими экспериментальных данных исходят, в сущности, из этих представлений электронной теории.

И. А. Мясников.— Я бы хотел сказать несколько слов по поводу замечаний, сделанных тт. Красновским и Волькенштейном.

Нам представляется естественным и правильным искать связь между люминесцентными свойствами окисных люминофоров и их каталитическими свойствами в тех случаях, когда люминофоры-катализаторы не содержат посторонних примесей, т. е. у самоактивированных люминофоров. В самом деле, наличие посторонних ионов на поверхности кристаллов (пример, приведенный тов. А. Красновским) может в корне изменить направление химического процесса, скажем, дегидрирование спирта на его дегидратацию, в то время как люминесцентные свойства такого катализатора при этом могут изменяться самым различным образом. Таким образом, в случае ZnO с адсорбированными на ее поверхности посторонними ионами мы имеем дело со сложным катализатором, на котором химический процесс протекает в нескольких направлениях.

Л. Н. Шехтер.— Характер количественной связи между люминесценцией и каталитической активностью существенно зависит от размера кристалликов, контактов между ними, распределения в них активаторов и общей поверхности поликристаллического образца. Мы фиксируем люминесценцию, исходящую от внешних граней кристалликов, в то время как адсорбция и каталитический процесс могут происходить во внутренних извилистых порах люминофора. Следовательно, связь между люминесценцией и каталитической активностью предпочтительнее исследовать на тонких пленках, на поверхности которых можно изменять количество активаторов, не изменяя общей поверхности образца, что и сделано было в настоящей работе. В некоторых случаях сильно люминесцирующие кристаллы могут иметь и более низкую каталитическую активность. Если при данных условиях увеличивать концентрацию активаторов у поверхности, то каталитическая активность будет возрастать вместе с увеличением интенсивности люминесценции до ее концентрационного тушения. Поэтому положение, отмеченное в выступлении тов. Пуцейко, не создает затруднения для приводимого нами объяснения характера связи между оптическими и каталитическими свойствами «самоактивированных» кристаллов ZnO.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. А. БУНДЕЛЬ и З. И. ГУРЕЦКАЯ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФИД-СЕЛЕНИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ *

Сведения о спектрах сульфид-селенидных люминофоров все еще недостаточны. Бо́льшая часть опубликованных данных получена при большой интенсивности возбуждения в условиях, благоприятствующих преимущественному выявлению коротковолновых полос. Между тем присутствие в спектрах этих люминофоров полосы активатора-металлоида наряду с полосами активаторов-металлов делает их исследование особенно интересным.

При возбуждении свечения излучением с $\lambda = 365$ mμ нами проведено исследование спектров в системе ZnS.ZnSe при содержании последнего до 46% по весу, подтвердившее прежние данные одного из авторов и Кляэенса о существовании самостоятельной полосы Se и интервала концентраций селенида, в котором происходит конкуренция полос Se и Zn.

Были исследованы спектры люминофоров ZnS.ZnSe-Ag и ZnS. ZnSe-Mn, полученных: 1) введением возрастающих количеств ZnSe в ZnS-Ag (10^{-4} г на 1 г ZnS) и в ZnS-Mn ($3 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$), спектр которых состоит соответственно только из полос Ag и Mn, и 2) введением возрастающих количеств Ag и соответственно Mn в ZnS.ZnSe с постоянным содержанием ZnSe. Установлено, что полоса металлоидного активатора-селена ведет себя в спектрах и конкурирует с полосами активаторов-металлов так же, как и полосы последних.

Устойчивость полосы Se (измеренная по концентрации второго конкурирующего активатора, при которой происходит подавление полосы Se) выше, чем устойчивость полосы Zn по отношению к тому же конкурирующему активатору в сульфидном люминофоре, и возрастает с увеличением концентрации селенида в основном веществе.

В отличие от полос остальных активаторов (Zn, Ag, Cu, Se), полоса Mn не смещается в сторону длинных волн при увеличении содержания ZnSe в люминофоре. Наблюдаемое смещение спектральной кривой ZnS. .ZnSe-Mn в сторону коротких волн при умеренных концентрациях ZnSe и возвратный ход ее в сторону длинных волн при дальнейшем увеличении содержания ZnSe не являются перемещением индивидуальной полосы Mn, как это считал Леверенц. Это смещение и его обратный ход представляют собой результат наложения и конкуренции полос Se и Mn: первая, более коротковолновая полоса при малых концентрациях ZnSe смещается к длинным волнам с увеличением концентрации ZnSe, полоса же Mn при этом не изменяет своего положения.

Мы выяснили, что ZnS.ZnSe может активироваться и металлоидом— фосфо́ром. Вследствие близости полос Se и P замещение полосы Se полосой P проявляется в смещении максимума примерно на 10 mμ в сторону длинных волн. Самостоятельное существование полосы P в ZnS. .ZnSe доказывается отношением таких препаратов к прокалке в воздухе и H_2 : полоса Se при прокалке в H_2 гасится, тогда как полоса P выявляется только в этих условиях; наоборот, прокалка в воздухе вызывает

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

гашение полосы P и восстановление полосы Se с прежней интенсивностью. ZnS-P реагирует на изменение газовой фазы при прокалке, так же как и ZnS.ZnSe-P. Полоса P, появляющаяся только после прокалки в H_2, гасится при повторной прокалке в воздухе, что сопровождается полным выявлением полосы Zn. При вторичной прокалке таких препаратов в H_2 полоса P появляется вновь, однако с несколько меньшей яркостью вследствие потери части P.

Явления, возникающие при конкуренции между полосами двух активаторов-металлоидов, ничем не отличаются от явлений при конкуренции полос двух активаторов-металлов.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. А. БУНДЕЛЯ и З. И. ГУРЕЦКОЙ

В. Л. Левшин.— Для меня не ясно, когда исчезает голубая полоса цинка при введении селена? До какого момента можно о ней говорить?

З. И. Гурецкая.— Поскольку перед нами стояла задача исследовать взаимодействие полос селенидов, то мы брали составы сульфидов с такой концентрацией, когда полосы цинка в спектре люминофора уже нет. Это имеет место при содержании 20% селенида.

А. В. Лавров.— Удавалось ли Вам наблюдать полосу селена в люминесценции системы, активированной медью. Если нет, то чем это можно объяснить?

З. И. Гурецкая.— При введении меди в концентрации больше оптимальной в спектре наблюдается коротковолновая полоса излучения, как и у сульфидов. Полосы Cu и Se не разделяются вследствие их близости.

А. В. Лавров.— Какова оптимальная концентрация селена, при которой получается наибольшее увеличение выхода?

З. И. Гурецкая.— В системе с марганцем при содержании селенида сверх 30% выход уменьшался.

Е. И. Блажнова.— Удивительно, что у вас получался люминофор с такой большой концентрацией ZnSe.

З. И. Гурецкая.— По анализу самая большая концентрация селенида у нас была 46%. С бо́льшими концентрациями ZnSe мы не работали.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Е. И. БЛАЖНОВА

ЦИНК-СУЛЬФИД-СЕЛЕНИДНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ И ИХ ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ *

Доклад посвящен исследованию катодолюминофоров ZnS.ZnSe.

В первом разделе доклада рассмотрены результаты исследования спектрального состава излучения люминофоров ZnS.ZnSe, ZnS.ZnSe-Ag, ZnS.ZnS-Cu при возбуждении свечения электронным лучом при напряжении на аноде 3÷20 kV и плотности тока луча на экран 0,5÷100 μA см$^{-2}$. Было обнаружено, что спектры катодолюминесценции ZnS.ZnSe-(Zn,Ag,Cu) проявляют сильную зависимость как от содержания селенида цинка, так и от условий возбуждения. В большинстве случаев спектры этих катодолюминофоров имеют, наряду с основной полосой излучения, дополнительную полосу, или явно обрисованную, или проявляющуюся в искажении формы основной полосы. Такой характер спектров объясняется воздействием на ионы активатора различных по структуре (содержащих и несодержащих селен) микрообластей кристалла. Изменение режима возбуждения (анодного напряжения и плотности тока) сопровождается заметным перераспределением энергии между полосами.

Во втором разделе доклада приводятся результаты исследования послесвечения люминофоров ZnS.ZnSe, возбуждаемого расфокусированным электронным пучком. Найдено, что для ZnS.ZnSe-люминофоров, содержащих в качестве активаторов Zn, Ag, Cu, процесс послесвечения в области изменения яркости от 0,5—1 до 20% от яркости в конце возбуждающего импульса описывается гиперболой. Увеличение содержания селенида цинка при любом из перечисленных выше активаторов вызывает монотонное укорочение послесвечения. Изменение анодного напряжения в довольно широких пределах (3÷10kV) не вызывает заметного изменения парциальных времен высвечивания. Изменение плотности тока луча существенно меняет парциальные времена высвечивания.

В третьем разделе приведены результаты исследования светоотдачи и яркости экранов из люминофоров ZnS.ZnSe, ZnS.ZnSe-Ag, ZnS.ZnSe-Cu в различных режимах электронного возбуждения.

На основании полученных экспериментальных данных делается вывод о целесообразности применения люминофоров системы ZnS.ZnSe для ряда промышленных целей.

---

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

З. И. КЛАБУКОВА

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СПЕКТРАХ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОФОРОВ*

1. При интенсивном возбуждении электронным лучом спектры люминофоров (Zn,Cd)S и (Zn,Cd)S-Ag представляют собой полосы с одним максимумом.

2. При введении серебра положение максимума плавно смещается в сторону коротких волн. Наибольшее смещение имеет место при содержании серебра $1 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г основания независимо от содержания CdS.

3. При дальнейшем увеличении содержания серебра максимум в спектре смещается в сторону длинных волн.

4. Величина смещения максимума при введении серебра в количествах до $1 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г основания резко меняется при переходе от 0÷10% CdS к 20% CdS и более.

Можно думать, что с полосой серебра в обоих случаях конкурируют различные полосы, в первом случае — только цинка, во втором — цинка и кадмия.

5. Эффект смещения спектра в длинноволновую область при увеличении концентрации серебра сверх $1 \cdot 10^{-4}$ $гг^{-1}$ основания обусловливается, с одной стороны, распадом гомогенного люминофора на сопряженные взаимонасыщенные сульфидные фазы и образованием вследствие этого Zn-центров, с другой стороны, — явлением самопоглощения люминесценции, экспериментально ощутимым в люминофорах с содержанием серебра, превышающим оптимальную его концентрацию.

6. Исследование спектров (Zn,Cd)S-Ag-люминофоров позволяет выявить как взаимоотношения активаторов в гомогенной среде, так и влияние фазовых превращений в основном веществе.

---

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Т. В. КОРОВКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭКРАНОВ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ *

Несмотря на то, что люминофоры типа ZnS и (Zn,Cd)-S, активированные серебром, находят большое техническое применение, в литературе отсутствуют систематизированные данные о зависимости их спектров излучения и яркости от термической обработки в воздухе и в вакууме. Последнее особенно важно при использовании люминофоров в электроннолучевых трубках.

Наши эксперименты по исследованию термической стойкости проводились на люминофорах: ZnS_{100}-$Ag_{0,01}$, $ZnS_{65}.CdS_{35}$-$Ag_{0,01}$, $ZnS_{45}.CdS_{55}$-$Ag_{0,01}$, $ZnS_{25}.CdS_{75}$-$Ag_{0,01}$. Образцы были приготовлены из исходных продуктов завода «Красный химик».

Термическая обработка люминофоров проводилась в режиме, принятом при изготовлении электроннолучевых приемных трубок: прогрев в воздухе при $t = 350°$ в течение 3 час и в вакууме при $t = 400°$ в течение 4 час (вакуум $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.). Яркость и спектр излучения измерялись при растровом возбуждении электронным лучом, при анодном напряжении $U_a = 8$ kV и средней плотности тока 1,5 μ A $см^{-2}$. Спектры излучения определялись на монохроматоре УМ-2 с фотоэлектронным умножителем.

Для всех люминофоров, приготовленных на основе ZnS и CdS, наблюдается после термической обработки смещение спектров излучения в коротковолновую область. Чем больше CdS в шихте, тем заметнее указанное смещение. Спектр излучения ZnS-Ag при этом не изменяется.

Для выяснения причины изменения спектров излучения и яркости при термической обработке была определена температура начала изменения спектральной характеристики для каждого из люминофоров, исследовалось влияние концентрации активатора (Ag) на термическую стойкость, а также влияние скорости охлаждения образца как при приготовлении люминофора, так и при прогреве его на воздухе. Были подвергнуты термической обработке безактиваторные люминофоры (не содержащие Ag) с различным соотношением ZnS и CdS. Опыты показали, что спектр излучения безактиваторных образцов не изменяется после прогрева в воздухе и в вакууме. С увеличением концентрации серебра с 0,001 % Ag до 0,1 % Ag величина коротковолнового смещения спектра и падение яркости при термической обработке сильно возрастают. Было установлено, что указанная зависимость от состава основания начинает проявляться при прогреве люминофоров в воздухе при $t = 300 \div 400°$ и выше, и на нее очень сильно влияет скорость охлаждения люминофора как при его изготовлении, так и при термической обработке готового люминофора.

Указанные изменения спектров излучения и яркости в процессе термической обработки имеют обратимый характер.

Подвергшиеся сульфуризации в парах серы (Zn,Cd)S-Ag-люминофоры не изменяют спектра излучения после прогрева в воздухе и в вакууме.

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

Следовательно, можно предполагать, что изменение спектров и яркости люминофоров при термической обработке связано с диффузией активатора (Ag), что приводит к перераспределению интенсивностей полос излучения Ag, Zn и, возможно, Cd, а это, в свою очередь, вызывает изменение спектра суммарной полосы излучения.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Т. В. КОРОВКИНОЙ

В. Л. Левшин.— Первый вопрос — о диффузии серебра. Какое серебро остается на поверхности? Как велики предполагаемые Вами потери активатора?

Второй вопрос — относительно посерения фосфóра вследствие образования сернистого серебра. Как Вы представляете себе эту реакцию и в каком количестве она протекает? Не производили ли Вы измерений интенсивности свечения при нагревании фосфóра?

Т. В. Коровкина.— Все измерения с люминофорами мы проводили после прокаливания, причем измеряли не в процессе нагревания, а в готовом прогретом люминофоре при комнатной температуре.

Откуда возникает серебро? Здесь я ничего не могу сказать вполне определенно. Имеет место разница в спектрах излучения для образцов быстрого или медленного охлаждения. При температуре прокалки мы имели одинаковое количество серебра, так как условия были одинаковые. Вернее, это была одна шихта, которую разделили пополам. Почему же в медленно охлажденном образце, где посерение больше, обнаружена бóльшая концентрация серебра, чем в образце, который охлаждался быстро? Если считать, что закалка делается для того, чтобы сохранить структуру в первоначальном образце, можно принять, что с изменением температуры происходит изменение растворимости.

А. А. Черепнев.— Когда Вы наблюдали изменения спектра, Вы не пробовали снимать рентгенограммы с образца?

Т. В. Коровкина.— Нет, не пробовали.

М. В. Григорьев. — Может быть, после медленного охлаждения у вас смещается спектральная характеристика за счет уменьшения кадмия?

Т. В. Коровкина.— Никаких потерь кадмия не было. Если взять люминофор, прогретый в воздухе, и вторично прокалить при температуре 800°, то спектр восстанавливается полностью.

В. Л. Левшин.— Я хотел напомнить, что фосфóры типа сернистого цинка и сернистого кадмия при их нагревании на несколько сот градусов в прямом и обратном направлении дают явление гистеризиса. Это старая работа Ястребова, сделанная примерно в 40-м году.

Яркость зависит от того, в какой момент производились измерения. Возможно, это явление оказало влияние на ваши результаты.

Т. В. Коровкина.— Там измерялась зависимость яркости от температуры, а я измеряла яркость прокалки образцов. Температура была комнатная.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. А. КОНСТАНТИНОВА-ШЛЕЗИНГЕР

РАДИУСЫ ИОНОВ АКТИВАТОРОВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ПОСЛЕДНИХ В КРИСТАЛЛОФОСФÓРАХ *

За последние годы предложено большое число новых люминофоров на основе фосфатов, силикатов и других соединений. В работах, посвященных этим люминофорам, синтез их дается настолько полно и точно, а использованные в них основания столь разнообразны, что представляется возможным и своевременным искать те общие свойства и закономерности, которые характерны как для кристаллохимических систем фосфóров, так и для процессов их синтеза.

Если правильно представление о люминофорах как кристаллохимических системах, в которых часть узлов решетки замещена инородными ионами (атомами), то возможность образования тех или иных кристаллофосфóров и концентрация в них активатора должны зависеть от степени сходства ионов активатора и катионов решетки. Для выявления этой зависимости мы сопоставили концентрации активаторов в 53 кристаллофосфóрах различных классов. Концентрации мы выражали числом формульных единиц на 1 ион активатора.

Оказалось, что рассмотренные люминофоры делятся по признаку концентрации в них активатора на две группы — на те, в которых заряд иона активатора и замещенного катиона основания одинаковы, а радиусы расходятся не более чем на 15%, и на люминофоры, в которых или заряды ионов активатора и катиона основания различны, или радиус иона активатора на 15% больше или меньше радиуса катиона (или то и другое вместе). В пределах каждой группы концентрация активатора в люминофорах с простой гомодесмической структурой меньше, чем в фосфóрах, образованных основаниями с гетеродесмической структурой. В первой группе минимальная концентрация активатора в люминофорах с гетеродесмической структурой — 100 формульных единиц на 1 ион активатора, но в большинстве случаев она много больше и лежит в пределах 50÷10. В гомодесмических фосфóрах этой группы концентрация активатора лежит в пределах 50÷100 формульных единиц на 1 ион активатора. Во второй группе в фосфóрах с гетеродесмической структурой концентрация 100 формульных единиц на 1 ион активатора является предельной, максимальной, минимальная же концентрация в этом случае 1000 формульных единиц на 1 ион активатора. В люминофорах этой же группы, но с гомодесмической структурой, концентрация активатора лежит в интервале от 1000 до десятков тысяч формульных единиц на 1 ион активатора.

По обоим признакам — заряду и радиусу — были сопоставлены 40 ионов возможных активаторов и 14 катионов оснований. Оказалось, что из числа 560 парных их комбинаций только 40 удовлетворяют обоим условиям (равенству зарядов и расхождению радиусов не более, чем на 15%), но и из этих 40 комбинаций 13 приходятся на катион трехвалентного лантана в комбинации с трехвалентными ионами редкоземельных элементов. Если не считать еще малоизученных двухвалентных редко-

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

земельных элементов, то двухвалентных активаторов возможно только 8, причем среди них марганец занимает особенно благоприятное положение — по величине радиуса он соответствует наиболее распространенным катионам оснований: цинку, кадмию и кальцию.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

А. А. ЧЕРЕПНЕВ

РОЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ *

Для изучения систем ZnS-люминофоров применимы методы физико-химического анализа в их широком значении. В готовом ZnS-люминофоре проявляет себя статическая физико-химическая система, в которой играют существенную роль дефектные структуры.

ZnS-люминофор получается в результате процессов образования физико-химических систем. При этом имеют место закономерности твердофазовых реакций (осбенно твердое тело—газ). Вхождение активатора в ZnS-системы, осуществляемое «химическим путем», осложняется разного рода взаимодействиями с окружающими веществами. Физико-химические процессы в ZnS-люминофорах являются топохимическими.

Системы смешанных ZnS-люминофоров в основном рассматриваются нами как молекулярные системы, в которых образуются растворы и структуры в макросоотношениях с соблюдением стехиометрических соотношений.

Но главные образования, определяющие люминофорную систему ZnS-состава, рассматриваются нами в дисперсном состоянии. В ZnS-системах возникают макро- и микродисперсные структуры и текстуры. Наглядно дисперсные структуры в ZnS-люминофорах проявляются при катализе, электролюминесценции и в поведении активаторов Zn, Cu, Ag и Au. Выпадение фаз обусловливает изменение люминесценции: отмечается аналогия с образованием *F*-центров в щелочных галоидах и с процессами выпадения агрегатов при фотографии и в светочувствительных стеклах.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ М. А. КОНСТАНТИНОВОЙ-ШЛЕЗИНГЕР; А. А. ЧЕРЕПНЕВА

И. С. Рассонская.— М. А. Константинова-Шлезингер рассматривает кристаллофосфо́ры как кристаллохимические системы, образованные основанием и активатором. Это положение позволило в руководимых ею работах обоснованно применить те методы, которые обычно используются при изучении реакций, протекающих в твердых фазах. Такими методами являются, например, термография, рентгенография, кристаллооптика. Это направление представляется весьма перспективным в химии люминофоров для характеристики оснований и активаторов и понимания сущности процессов, протекающих при термообработке.

Проведенное М. А. Константиновой-Шлезингер широкое сопоставление величин катионов оснований и активаторов было бы интересно продолжить в сторону сопоставления активирующего действия различных солей с данными изучения диаграмм состояния соответствующих двойных систем (основание—активатор).

Нам кажется, что при выяснении вопроса химии люминофоров безусловно следует использовать физико-химический анализ — изучение свойств систем в зависимости от изменения состава. А. А. Черепнев в своем сообщении на примере цинк-сульфидных люминофоров убедительно и полно показал целесообразность применения физико-химического анализа.

Данные диаграмм фазовых превращений в координатах температура — состав должны явиться основой для подбора основания и активатора, определения оптимальной концентрации последнего, выявления роли плавня, а также установления температурного режима прокалки и охлаждения в технологии получения кристаллофосфо́ров. В физико-химическом анализе было бы интересно использовать явление люминесценции для фазового анализа гетерогенных смесей и выявления фазовых превращений.

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. М. ШАМОВСКИЙ, А. А. ДУНИНА и Ю. Н. ЖВАНКО

СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФО́РОВ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ *

Современная теория люминесценции рассматривает процессы возбуждения и излучения в щелочно-галоидных фосфо́рах, активированных таллием, как результат электронных переходов в примесных ионах, расположенных в узлах решетки твердого раствора. Предполагается, что возбуждение типичных фосфо́ров светом, соответствующим длинноволновой активаторной полосе, непосредственно приводит к образованию ионизованных центров свечения. Рекомбинация их с электронами соответствует излучению. Если возбуждение производится светом, соответствующим фундаментальным полосам поглощения основного вещества, то образование тех же ионизованных центров свечения происходит в результате взаимодействия активатора с дырками.

Проведенные нами исследования показали.

1. В присутствии дырок (и V-центров) положение, форма и интенсивность активаторных полос в щелочно-галоидных фосфо́рах остается без изменений. Следовательно, ионы активатора, независимо от их положения в фосфо́ре, не взаимодействуют с дырками и таким путем ионизованные центры свечения возникать не могут.

2. Напротив, активатор локализует электроны. При этом в кристаллофосфо́ре полностью исчезают дополнительные полосы поглощения и одновременно кристалл утрачивает способность люминесцировать. Установлено, что центры локализации электронов находятся на контактных поверхностях полиэдрической структуры фосфо́ров.

3. Ионы активатора в узлах решетки не являются ни донорами, ни акцепторами электронов и потому в явлениях люминесценции непосредственного участия не принимают.

4. Нами предлагается новая энергетическая модель щелочно-галоидных фосфо́ров с учетом их микрогетерогенной структуры.

5. Между фотохимическими и люминесцентными свойствами кристаллов установлена связь.

Чистые соли при низких температурах в отсутствие активатора и без нарушения стехиометрических соотношений их компонентов являются типичными фосфо́рами. Импульс сцинтилляций возрастает пропорционально энергии ионизующих излучений. Рекомбинация электронов и дырок на контактных поверхностях, как и в кристаллах с активатором, сопровождается излучением.

При обычных же температурах концентрация структурных дефектов в кристалле достигает значительной величины. Кристаллы приобретают фотохимическую чувствительность. Образующиеся при фотолизе свободные электроны и дырки могут локализоваться на вакантных узлах с образованием F- и V- центров. Наряду с этим на контактных поверхностях выделяются атомы щелочного металла и его агрегаты. Этому процессу способствует катионная проводимость, как и при фотолизе галоидно-серебряных солей.

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии», 3, *2* (1957).

6. Исследована зависимость электропроводности KJ и KJ(Tl) от температуры и состава. Установлено, что небольшие добавки активатора резко уменьшают проводимость кристалла, несмотря на развитие в кристалле полиэдрической структуры. Введение активатора равносильно глубокому охлаждению кристалла. Уменьшается катионная проводимость, падают устойчивость F- и V-центров и фотохимическая чувствительность. В этом случае на контактных поверхностях локализуются электроны и дырки, а их рекомбинация, как и в кристаллах с активатором, сопровождается излучением. Показано, что максимум спектра люминесценции чистого NaJ (полоса при 303 mμ) соответствует энергии взаимодействия локализованных электронов и дырок на контактной поверхности.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. М. ШАМОВСКОГО, А. А. ДУНИНОЙ и Ю. Н. ЖВАНКО

Вопрос.— Как Вы представляете себе блочную структуру в монокристалле, возникающую вследствие внедрения активатора?

Л. М. Шамовский.— Активатор по отношению к щелочно-галоидной соли является поверхностно-активным веществом. Поэтому он распределяется вдоль поверхностей (дислокаций) и создает полиэдрическую структуру в кристалле. Двоякое распределение активатора — на контактных поверхностях и в узлах решетки основного вещества — определяется соотношением свободных энергий двух видов этих связей. Поэтому длительный отжиг фосфóров при высоких температурах не ликвидирует их мозаичности в отличие от чистых кристаллов.

Ч. Б. Лущик.— Данные Л. М. Шамовского о роли межблочных поверхностей в люминесценции и других явлениях представляют принципиальный интерес. Однако мне кажется, что роль этих эффектов авторами переоценивается. Они прямо утверждают, что ионы активатора в узлах решетки не могут поглощать свет и люминесцировать. Это, по крайней мере для классического фосфóра KCl-TlCl, неверно. Докажем это положение.

Пусть в кристалле имеется N частиц активатора. Часть из них, $N_{узл}$, расположена в узлах решетки, часть, $N_{бл}$, — на поверхности блоков. Рентгеноструктурный анализ позволяет определить $N_{узл}$. Для KCl-TlCl результаты Ренсимена и Стюарта показывают, что $N_{узл} \approx N$, т. е. $N_{узл} \gg N_{бл}$. Эксперимент Коха для KCl-TlCl показывает, что число поглощателей в этом фосфóре $N_{погл} \approx N$. Значит, $N_{погл} \approx N_{зл}$. Таким образом ионы, сидящие в узлах решетки, безусловно могут поглощать. Эксперимент показывает, что квантовый выход свечения KCl-TlCl близок к единице. Значит, $N_{изл} \approx N_{погл} \approx N_{узл}$. Следовательно, ионы, сидящие в узлах решетки, могут и излучать.

Таким образом, утверждение Л. М. Шамовского о несущественности ионов, находящихся в узлах решетки, для явлений люминесценции неправильно. Об этом говорят три экспериментальных факта и формальная логика.

А. А. Шаталов.— Выводы о распределении активатора на границах отдельных кристаллических блоков, сделанные Л. М. Шамовским на основании раздвоения пятен лауэграмм, следует считать необоснованными. Совместно с А. З. Жмудским и Э. Е. Городинской нами были получены лауэграммы чистых кристаллов NaCl, окрашенных электролитическим путем F-центрами и коллоидами натрия. Пятна на них четко раздвоены. Это свидетельствует либо о создании раздвоения в результате атомно-дисперсного распределения дефектов решетки, либо о других его причинах (термическая обработка). Утверждение Л. М. Шамовского о том, что коллоиды распределяются также по границам блоков, является неверным ввиду их коагуляционного происхождения (соединение центров, расположенных в решетке). Этому противоречат также существующие очевидные экспериментальные факты. Так, из полученного нами электронно-микроскопическиого снимка коллоидов в NaCl видно, что они распределены как у трещин, так и вне их. Возможно, что коллоиды активатора действительно отлагаются также и у трещин и макродефектов, но совершенно очевидным является его атомно-дисперсное распределение, обусловливающее, по-видимому, люминесценцию.

Б. С. Александров.— Здесь высказывались сомнения в существовании блочной структуры. Все же ее наличие, по-видимому,— экспериментальный факт. Прежде чем пояснить причины образования такой структуры, мне хочется указать на два очень ярких факта.

Еще в 1952 г. Бернштейн и Шардт, выращивая активированный LiJ, обнаружили, что весь активатор выходит на поверхность; твердый раствор, по-видимому, не обра-

...вуется. Между тем кристалл активируется. Единственное объяснение — это то, что в нем имеется гетерогенная структура.

Причины гетерогенности исчерпывающе объяснены многочисленными теоретическими работами по зонным методам. Существует коэффициент распределения: в твердой фазе при кристаллизации откладывается только доля примеси, имеющейся в жидкой фазе. Если скорость роста достаточно велика, примесь в жидкой фазе не успевает отдиффундировать и в жидкости скапливается активатор у фронта кристаллизации. При неизбежных температурных флюктуациях поверхность кристаллизации движется скачкообразно, и соответствующим образом выпадает активатор.

Избыток примеси при ограниченной растворимости, по-видимому, отложится на наиболее слабых местах, т. е. на спайностях, на поверхностях раскола.

Стоит упомянуть о частном сообщении Г. Ф. Добржанского: по-видимому, кристаллы NaJ-Tl обладают спектрометрическими качествами только в том случае, если спайности их расположены перпендикулярно к облучению. Это может оказаться имеющим принципиальное значение. Действительно, пленки являются микрозеркалами, и если они наклонены, то условия светособирания резко ухудшаются, а это означает потерю спектрометрических качеств.

Л. М. Ш а м о в с к и й.—Наш вывод о том, что активатор распределяется двояко, ни в какой мере не противоречит опытам Ренсимена и Стюарта относительно изменения параметров решетки в системе KCl-TlCl с увеличением концентрации таллия. Они установили, что увеличение параметров решетки всегда меньше, чем следовало бы ожидать по закону Вегерта. Наблюдаемые отклонения выше возможных погрешностей опыта. Количество активатора, не вошедшего в состав твердых растворов замещения, вполне достаточно для получения фосфóра с микрогетерогенной структурой; исследования Коха также не противоречат выводу о двояком распределении активатора. Если коэффициент двоякого распределения остается неизменным, то наблюдаемая линейная зависимость с ростом концентрации активатора будет соблюдаться и в том случае, когда дополнительные полосы поглощения фосфóра соответствуют только части введенных примесей. Сила осциллятора вычисляется по дисперсионной формуле Смакулы, которая, как известно, пригодна только для атомарно-дисперсного распределения примесей. Мы утверждаем, что длинноволновая полоса фосфóра соответствует активатору на контактных поверхностях. В этом случае формула Смакулы не пригодна (см., например, работу Смита, Chem. Phys., 57, 757 (1953)). Следовательно, кажущаяся величина силы осциллятора, подсчитанная по формуле Смакулы, не может служить доказательством изоморфного распределения активатора в фосфóрах.

Действительно, выход люминесценции при возбуждении фосфóров светом, соответствующим активаторным полосам, близок к единице и практически не изменяется от концентрации активатора. Если свет абсорбируется активатором на контактных поверхностях, то и в этом случае число поглощающих центров будет примерно равно числу излучающих центров.

Наша зонная модель фосфóра вполне согласуется и с этим фактом. При фотовозбуждении поглощение и излучение локализовано на контактных поверхностях, поэтому отсутствуют потери при передаче энергии возбуждения от решетки основного вещества к центрам свечения. Из этого нельзя делать вывод, что ионы активатора в узлах решетки фосфóра проявляют себя в люминесценции сильнейшим образом.

На примере KJ-Tl и KJ-In мы установили, что наиболее растворимые соединения активатора при равной концентрации их в фосфóре с менее растворимыми соединениями активатора дают наименее интенсивные полосы в спектре дополнительного поглощения. Следовательно, та часть ионов активатора, которая входит в кристалл в виде твердого раствора замещения, в поглощении света (в пределах активаторных полос) не участвует. Тот же вывод следует из опытов по аддитивному окрашиванию NaCl-Ag и KCl-Ag. Здесь также при равной концентрации активатора концентрация электронно-акцепторных уровней, создаваемых серебром, во втором случае много больше, чем в первом, так как при двояком распределении активатора относительная доля Ag^+ в узлах решетки в NaCl-Ag больше, чем в KCl-Ag. Эти факты нельзя объяснить на основе концепции о фосфóрах как твердых растворах замещения.

А. А. Шаталов утверждает, что микрогетерогенная структура наблюдается и в аддитивно-окрашенных кристаллах, когда наряду с F-центрами присутствуют коллоидные частицы. Но в этом нет ничего удивительного. В опытах Скотта и Амелинкса твердо установлено, что коллоидные агрегаты возникают вне решетки, вдоль дислокаций. Микрогетерогенная структура в кристаллах может возникать при добавках любого поверхностно-активного вещества и не свойственна только фосфóрам. В отличие от всех других примесей активатор в кристаллофосфóрах создает на контактных поверхностях разветвленную сеть глубоких электронно-акцепторных уровней. Эти уровни и определяют качественные отличия фосфóров от других смешанных кристаллов.

Из выступления Б. С. Александрова следует, что он как бы придерживается нашей точки зрения о блочной структуре фосфóров. Однако у нас различные представления о происхождении микрогетерогенности: Б. С. Александров объясняет блочную структуру особенностями роста смешанных кристаллов, зависящими от кинетики, а мы трактуем мозаику как результат двоякого распределения активатора, имеющий термодинамическую природу. Вместе с тем мы не отрицаем, что условия роста оказывают влияние на распределение активатора, хотя эти явления имеют вторичный характер.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

З. А. ТРАПЕЗНИКОВА

О ПРИРОДЕ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ В ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ *

При исследовании свойств цинк-сульфидных фосфóров, активированных редкоземельными элементами, нами было обнаружено следующее.

1. Линейчатый спектр свечения самария (Sm^{3+}) в фосфóре ZnS-Sm меняется при введении в фосфóр небольших количеств окиси цинка (ZnO).

2. В спектре возбуждения фосфóра ZnS-Sm наблюдается максимум при поглощении света с длиной волны 332—333 mμ. Спектр свечения в этом максимуме состоит из линий, характерных для свечения иона Sm^{3+}.

При добавлении к фосфóру в небольших количествах окиси цинка появляется, помимо максимума 332 mμ, второй максимум возбуждения при 342 mμ. Спектр свечения в этом максимуме также состоит из линий, характерных для свечения иона Sm^{3+}, однако соотношение между интенсивностями этих линий изменяется.

3. При введении в фосфóр вместо иона кислорода других анионов (Sl^{2-}, Cl^-, Br^- или J^-) на кривой возбуждения также появляются новые максимумы. Одновременно меняется спектр свечения иона Sm^{3+}.

4. При введении же вместо самария других активаторов (редкоземельных элементов, Cu^+, Ag^+, La^{2+} и Pb^{3+}) на кривой возбуждения наблюдается один и тот же максимум возбуждения, соответствующий свету с длиной волны 332 mμ, как и у фосфóра ZnS-Sm (максимумы возбуждения, соответствующие поглощению собственно активаторами, здесь не рассматриваются).

При добавлении окиси цинка у этих фосфóров, так же как и у фосфóра ZnS-Sm, появляется второй максимум возбуждения при 342 mμ.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы.

1. В результате прокалки в фосфóрах на основе сульфида цинка независимо от природы активатора образуются центры, поглощающие свет в области 332÷342 mμ и способные передавать поглощенную энергию центрам свечения, образованным активаторами. При поглощении света в этой области наблюдается характерное свечение данного активатора. Таким образом, свечение активаторов в ZnS при возбуждении в области 332÷342 mμ является сенсибилизированным, так же как при поглощении света основным веществом.

2. На основании сопоставления данных разных авторов мы предполагаем, что максимумы возбуждения в области 332÷342 mμ возникают в результате поглощения света центрами голубой люминесценции цинк-сульфидных фосфóров.

3. Можно предположить, что поглощающий центр располагается в катионном узле, так как введение разных активаторов не меняет положения максимума, тогда как введение анионов меняет его. Возможно, что центры поглощения возникают в результате образования дефекта, а именно вакантного места цинка.

4. Эффективность передачи поглощенной энергии от голубых центров к центрам активатора больше, чем от основного вещества.

---

* Подробная статья публикуется в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

5. Анионы, вводимые с плавнем или окисью цинка, также участвуют и в образовании центра свечения, так как они резко меняют структуру линейчатого спектра самария, являющегося активатором фосфора.

6. Вопрос о том, представляют ли поглощающий и излучающий центры единое целое или они раздельно существуют в решетке ZnS, остается невыясненным. Имеется ряд фактов в пользу и того, и другого предположения.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ З. А. ТРАПЕЗНИКОВОЙ

Ф. М. Пекерман.— Существует так называемый сенсибилизованный люминофор Ротшильда. Там вводятся два активатора, чтобы повышать яркость. Это интерпретировалось таким образом, что введение второго активатора приводит к появлению дополнительного поглощения. Если рассматривать этот случай в свете Ваших представлений, непонятно, зачем нужно введение второго активатора, если сенсибилизация происходит благодаря тому, что энергия передается от решетки.

З. А. Трапезникова.— Когда основная решетка не поглощает или незначительно поглощает в данной области длин волн, тогда необходимо введение добавочных активаторов — сенсибилизаторов, поглощающих свет с этими длинами волн.

В доложенной же мной работе было обнаружено, что в цинк-сульфидных люминофорах, помимо передачи энергии от основной решетки, происходит передача энергии от центров, поглощающих в области 334 mμ. Эти центры, по-видимому, обусловливают и голубое свечение безактиваторного цинк-сульфидного люминофора с галоидным плавнем. Они возникают в процессе приготовления всех цинк-сульфидных люминофоров и в различном количестве. Поэтому необходимо при рассмотрении свойств цинк-сульфидных люминофоров учитывать существование этих центров и их взаимосвязь с центрами свечения, обусловленными активаторами.

А. А. Бундель.— В ряде случаев весьма вероятно, что акт излучения происходит в атомах или ионах активатора. Это наиболее очевидно для люминофоров, активированных редкоземельными элементами. Линейчатый характер спектра делает эти люминофоры весьма удобным объектом для исследования взаимоотношений между веществом и активатором. Именно с этой точки зрения подходили Томашек и Травничек, которые почти 30 лет назад детально изучали щелочноземельные сульфиды, активированные редкими землями. Однако их исследования дали лишь незначительные результаты вследствие неудачного выбора основного вещества: сульфиды, приготовлявшиеся взаимодействием окисей с серой, представляли сложные смеси неопределенного и непостоянного состава.

Попытки активировать сульфид цинка редкими землями долгое время оставались безрезультатными. З. А. Трапезниковой впервые удалось разработать методы приготовления цинк-сульфидных люминофоров, активированных редкими землями. Это дало ей возможность значительно глубже понять отношения между активатором и опытным веществом люминофора, нежели Томашеку. Докладчик сообщил чрезвычайно интересные факты зависимости ряда свойств этих люминофоров от состава шихты и условий приготовления.

Я не могу полностью согласиться с той интерпретацией результатов опыта, которую дает З. А. Трапезникова. Однако я полагаю, что работа в этой области только еще начата, новые факты заставят еще неоднократно пересматривать существующие сейчас гипотезы. На данном этапе важнее всего было возможно шире поставить эксперименты, что и выполнено З. А. Трапезниковой. Остается пожелать успешного продолжения этих исследований.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. Н. ГАЛКИН

ИНФРАКРАСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЕРНИСТОГО СВИНЦА

Исследовалась фотолюминесценция слоев сернистого свинца, подвергнутого термообработке на воздухе. Для изучения люминесценции применялись специальные приемники, зеркальная оптика, а в качестве диспергирующего элемента — диффракционная решетка. Люминесценция сернистого свинца присуща образцам, обладающим заметным внутренним фотоэффектом, и находится в инфракрасной области спектра. Максимум полосы излучения наблюдался около 2,8 μ при комнатной температуре и смещался к большим длинам волн по мере охлаждения образца. Энергетический выход люминесценции при возбуждении зеленой линией ртути оценен в 0,1% при 20°.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. Н. ГАЛКИНА

Ф. М. Пекерман.—Работа Л. Н. Галкина представляет большой интерес, так как до настоящего времени не было ничего известно об инфракрасной люминесценции сернистого свинца.

Большой интерес представляло бы параллельное изучение фотопроводимости и люминесценции PbS с целью выяснения распределения электронов, участвующих в этих двух процессах.

Б. Т. Коломиец.— Изложенный в докладе материал интересен прежде всего тем, что в ходе намеченных исследований по инфракрасной люминесценции сернистого свинца создана аппаратура, открывающая широкие возможности для проведения подобных исследований на ряде веществ. Будем надеяться, что заслушанный нами сегодня доклад является первым из серии последующих.

Несколько слов по содержанию доклада. Мне кажутся разумными соображения Л. Н. Галкина о том, что так называемый «обратимый» кислород в сернистом свинце не обусловливает наблюдаемый процесс свечения. Однако точку зрения докладчика о том, что таким, обусловливающим свечение, центром инфракрасной люминесценции является свободный сверхстехиометрический свинец, принять трудно. Исследованиями Ю. Л. Маслаковца и Д. А. Дунаева, например, установлено, что электронные уровни избыточных атомов свинца в сернистом свинце находятся в зоне проводимости.

Далее, приведенные автором доклада химические реакции, имеющие место при взаимодействии сернистого свинца с кислородом, неполны: среди продуктов таких реакций отсутствует химическое соединение $PbO.PbSO_4$, установленное прямыми электронографическими структурными исследованиями.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Е. В. ПЕРШИНА и А. Н. ТЕРЕНИН

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИКРОПОРИСТОГО СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННОГО СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ *

Путем введения в микропористое натрово-боро-силикатное стекло из водных и аммиачных растворов солей Zn, Cd, Pb и последующей прокалки на воздухе при 500° получаются фосфóры, обладающие при комнатной температуре флуоресценцией и фосфоресценцией длительностью порядка минут. Оптимальная концентрация соли зависит от ее растворимости и способности адсорбироваться микропористым стеклом.

Откачка воздуха и впуск или удаление воды никакого влияния на люминесценцию не оказывают.

Спектр свечения во всех случаях состоит из широкой полосы в видимой области спектра с главными максимумами около 460 и 540 mμ с небольшими смещениями и изменениями относительной интенсивности в зависимости от соли. В спектре послесвечения максимумы становятся менее широкими. Скорости затухания голубой и зеленой полос различны.

Максимум 460 mμ возбуждается светом в интервале $\lambda = 310 \div 330$ mμ, а максимум 549 mμ — светом с λ в области 360 mμ. Свечение, наблюдаемое во время освещения, возбуждается светом во всем интервале $310 \div 360$ mμ.

Максимум 460 mμ приблизительно совпадает с люминесценцией, наблюдаемой у кремнезема и стекол, но обладающей значительно меньшей интенсивностью при комнатной температуре и оптическом возбуждении.

Интенсивность свечения и послесвечения образцов весьма чувствительна к изменению структуры поверхности микропористого стекла.

Наблюдаемое свечение у микропористого стекла, активированного солями тяжелых металлов, очевидно, обусловлено поверхностными центрами нарушенной структуры стекла.

Физический факультет
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. А. ГОРБАЧЕВА

ФОТОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ *

За последние годы опубликовано большое число работ, посвященных описанию фосфатных люминофоров (получено уже свыше 40 люминофоров). Не только галофосфат кальция с активаторами сурьмой и марганцем, но и ряд других люминофоров доработаны различными исследователями до большой яркости и рекомендованы для люминесцентных ламп. Получение индивидуальных фосфатов представляет и по настоящее время трудности из-за невыясненности ряда вопросов, относящихся к химии и кристаллохимической структуре фосфатов.

На примере фосфата кадмия выяснена тесная зависимость характера получающихся осадков от условий осаждения. Фосфат кадмия осаждался из растворов сульфата кадмия двузамещенным фосфатом аммония. Установлено, что в зависимости от pH конечного раствора и от температуры осаждения образуются фосфаты кадмия, различающиеся по составу, а именно:

а) ортофосфат кадмия — при осаждении сульфата кадмия из раствора, нагретого до кипения, двузамещенным фосфатом аммония, до значения pH конечного раствора не выше 7;

б) пирфосфат кадмия — при осаждении сульфата кадмия при комнатной температуре двузамещенным фосфатом аммония до значения pH конечного раствора 7—8;

в) пирофосфат кадмия с примесью ортофосфата — при осаждении сульфата кадмия из раствора, нагретого до кипения, двузамещенным фосфатом аммония до значения pH конечного раствора 8;

г) индивидуальный фосфат кадмия, отвечающий составу $Cd_5P_4O_{10}$, — при осаждении сульфата кадмия при комнатной температуре двузамещенным фосфатом аммония до значения pH конечного раствора 5.

Это находит свое подтверждение в кривых нагревания осадков, в дебаеграммах, в различии формы и размеров кристаллов.

Люминофоры, синтезированные из фосфатов кадмия, полученных при разных pH конечного раствора, сильно различаются по яркости и имеют различное время затухания. Следует отметить, что спектры излучения люминофоров, синтезированных из орто- (λ максимума 615 mμ) и пирофосфатов (λ максимума 625 mμ), различаются лишь незначительно. Более существенное влияние на спектр излучения оказывает концентрация активатора: так, максимум в спектре излучения люминофора, синтезированного на основе ортофосфата кадмия (pH$=$5,«горячего» осаждения) с концентрацией $C_{\text{Mn}} = 2{,}6\cdot 10^{-3}$ на 1 г фосфата (λ максимума 610 mμ), сдвинут в сторону длинных волн на 25 mμ по сравнению с максимумом излучения люминофора, у которого концентрация $C_{\text{Mn}} = 2{,}6\cdot 10^{-2}$ г на 1 г фосфата (λ максимума 635 mμ).

Найдено, что наиболее яркие люминофоры получаются при использовании в качестве основания фосфата кадмия, полученного при комнатной температуре и значении pH конечного раствора 5.

Проведенная работа позволила нам путем подыскания оптимальных условий осаждения фосфатов кадмия повысить яркость полученных нами

* Подробная статья публикуется в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

анее люминофоров и, кроме того, помогла воспроизвести фосфатные юминофоры, рекомендованные для люминесцентных ламп, а именно: барий-титан-фосфат — люминофор, одинаковый по спектру излучения вольфраматом магния, ортофосфат кальция с активаторами церием и марганцем, а также ортофосфат кальция с оловом и марганцем, применяемые для восполнения в люминесцентных лампах недостающего излучения в красной части спектра.

Доступность сырья, а также возможность получения на основе фосфатов люминофоров, излучение которых охватывает всю гамму цветов, дает основание предполагать, что фосфатные люминофоры займут одно из первых мест среди ламповых люминофоров.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. А. ГОРБАЧЕВОЙ

Вопрос.— Каковы условия рентгеноскопии?

Н. А. Горбачева.— Рентгеносъемки проводились в камере РКУ-86 на железном антикатоде без фильтра. Экспозиция 70—80 час.

З. И. Клабукова.— Каким образом снимались термограммы и какие преимущества они дают для исследования характера осадков по сравнению с дебаеграммами?

Н. А. Горбачева.— Термограммы снимались обычным образом, с применением саморегистрирующего пирометра Н. С. Курнакова.

Термографический метод оказался более чувствительным, чем метод дебаеграмм. Сопоставление данных термического анализа и дебаеграмм позволило разделить эти осадки на такие типы, о которых я рассказывала.

З. И. Клабукова.— Не приходилось ли Вам снимать термограммы для ортофосфата цинка, и, если приходилось, то чем отличались кривые нагрева для β- и α-форм $Zn_3(PO_4)_2$.

Н. А. Горбачева.— Кривые нагрева ортофосфатов цинка мы снимали. У нас получился эффект, связанный с потерей кристаллизационной воды. Больше никаких других эффектов не было. Чтобы получить α- и β-формы ортофосфата цинка, нужно присутствие активатора, мы же снимали безактиваторный осадок.

А. А. Бундель.— Вы исследовали состав и строение осадков, полученных при различных условиях осаждения. Ваши опыты воспроизводимы?

Н. А. Горбачева.— Да. Те осадки, которые были наиболее интересны (pH = 5,7—8), мы получали и исследовали много раз.

Ф. М. Пекерман.— Какие преимущества имеет применение барий-титан-фосфат перед $MgWO_4$? Сравнивали ли Вы яркость фосфата Cd, активированного Mn, с яркостью известных люминофоров? Имеет ли место разгорание люминофоров на основе фосфата Cd при понижении температуры?

Н. А. Горбачева.— Барий-титан-фосфатный люминофор дешев. Технология его получения очень проста. Мы сравнивали по яркости фосфатный люминофор, активированный марганцем, с цинк-бериллиевым силикатом. Яркость первого выше на 11,5%. В некоторых случаях мы наблюдали небольшое разгорание при охлаждении фосфатного люминофора до температуры жидкого воздуха, но специально этим вопросом мы не занимались.

Л. Я. МАРКОВСКИЙ и Р. А. ШТРИХМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ БОРОФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *

Фосфат бора (BPO_4) представляет собой химически стойкое и относительно тугоплавкое вещество белого цвета, обладающее кристаллической структурой типа кристобаллита.

В настоящей работе была поставлена задача исследования люминесцентных свойств фосфата бора и его возможных солей, учитывая, что BPO_4 можно рассматривать как смешанный кислотный ангидрид ($B_2O_3 \cdot P_2O_5$).

В литературе имеются лишь упоминания о люминофорах на основе BPO_4 (данные Крегера — 1948 г.; Ротшильда — 1954 г.),

---

* Подробная статья публикуется в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

1. Были проведены опыты по активации BPO_4 марганцем, титаном, церием, неодимом. При этом была установлена лишь слабая люминесценция под ультрафиолетовым возбуждением при активации марганцем. Исследовалась также активация BPO_4 таллием при различных концентрациях Tl и разных температурах прокаливания. Выяснилось, что оптимальная температура прокаливания — 700°, а оптимальная концентрация Tl — 3,5%. При этих условиях получается люминофор с максимумом излучения в области 410 mμ. Одновременно установлено, что при взаимодействии с солями Tl фаза BPO_4 исчезает и образуется новая, вероятно, Tl_2BPO_5.

2. Изучались продукты взаимодействия BPO_4 с окислами Zn, Be, Cd, Ca, Mg. Установлено, что окислы перечисленных металлов разрушают BPO_4, давая, как правило, различные (в зависимости от условий прокалки) фосфатные фазы. Однако получающиеся при активации этих продуктов марганцем люминофоры обладают люминесцентными характеристиками (при ультрафиолетовом возбуждении), отличными от таковых для чистых фосфатов, активированных Mn при аналогичных условиях.

3. Для объяснения специфических свойств борофосфатных люминофоров было проведено исследование люминофоров, синтезированных на основе фосфатов Zn, Be, Ca, Cd, Mg с добавками B_2O_3 и активированных Mn. При этом выявлена особая роль добавок B_2O_3, изменяющих люминесцентные свойства фосфатов.

4. Полученные экспериментальные данные показывают, что исследованные фосфатные люминофоры можно разбить на три группы, существенно различающиеся в отношении влияния на них добавок B_2O_3.

I группа люминофоров — ортофосфат цинка и пирофосфат кадмия. Для этой группы люминофоров характерно весьма сильное влияние добавки B_2O_3, проявляющееся как в повышении интенсивности свечения под ультрафиолетовым возбуждением, так и в наличии оптимума концентрации B_2O_3, а также в смещении спектрального максимума в сторону коротких волн. Особенно ярко эти особенности выявляются у пирофосфата кадмия, который при отсутствии марганца может быть активирован добавкой B_2O_3 и дает при возбуждении светом с $\lambda = 254$ mμ люминесценцию с максимумом около 575—580 mμ. Практическое значение из двух люминофоров этой группы, вероятно, может иметь пирофосфат кадмия, активированный марганцем и бором и по своим спектральным характеристикам близкий к галофосфату.

II группа люминофоров — фосфат бериллия и пирофосфат цинка. Для этой группы обнаруживается изменение фазового состава при введении добавки B_2O_3 наряду со смещением спектрального максимума в коротковолновую область и увеличением поглощения в области 254 mμ.

Для III группы люминофоров—фосфаты Ca, Mg и ортофосфат Cd—добавка B_2O_3 не оказывает влияния. Из этой группы люминофоров практическое значение может иметь новая, обнаруженная фаза фосфата кадмия, получаемая при спекании исходных веществ при 750°, по яркости свечения несколько превосходящая промышленные марки галофосфатон (Л-34 и Л-35) и имеющая бóльшую интенсивность излучения в красной части спектра.

Гос. институт прикладной химии

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ: Н. А. ГОРБАЧЕВОЙ; Л. Я. МАРКОВСКОГО и Р. А. ШТРИХМАН

И. С. Рассонская.— С какими препаратами CdP_2O_7 и $Zn_3(PO_4)_2$ Вы работали? Есть ли данные их анализа?

Л. Я. Марковский.— Препараты синтезировались из очищенных фосфорнокислых солей и борной кислоты. По данным химического анализа их состав соответствовал стехиометрии.

И. С. Рассонская.— Чем обусловлено различие в температуре прокалки для смесей, например, для $ZnO—BPO_4$ (900°) и $2ZnO—BPO_4$ (800°)?

Л. Я. Марковский.— Различие в температурах прокалки обусловливалось, во-первых, тем, что температура, при которой исчезает фаза окисла, различна для различных систем, и, во-вторых, значительным оплавлением систем.

И. С. Рассонская.— Каков добавляемый процент BPO_4?

Л. Я. Марковский.— Во всех этих системах бралось стехиометрическое соотношение.

И. С. Рассонская.— Какие методы использовались Вами для расшифровки образующихся фаз?

Л. Я. Марковский.— Мы расшифровкой пока не занимались. Это предстоит сделать в дальнейшем. Мы снимали дебаеграммы и сравнивали с известными литературными данными по дебаеграммам.

А. А. Бундель.— Вы нам рассказали о крайне интересном люминофоре, который представляет совершенно остеклованный продукт. Как вы считаете, с чем связаны его люминесцентные свойства? Какова судьба борного ангидрида в этом люминофоре? Какова температура размягчения этого стекла?

Л. Я. Марковский.— Какова судьба бора, я определенно ответить не могу. Рентгеновским путем ни боратная фаза, ни фаза BPO_4 не обнаруживаются. Рентген может 5—10%-ную примесь не обнаружить. Из продуктов спекания бо́льшая часть борного ангидрида может быть извлечена, и в основном останется фосфатная фаза. Люминесцентные свойства при этом изменяются очень мало. При переходе в стеклообразную систему, очевидно, какую-то роль играет образование боратного стекла. Боратное стекло обладает люминесценцией. Здесь накладываются два фактора: с одной стороны, образование кристаллической фазы, с другой стороны,— стеклообразной фазы. Температурой размягчения мы специально не занимались.

И. С. Рассонская.—Мне хотелось сказать о значении метода термографии или дифференциального термического анализа в изучении реакций, протекающих при нагревании веществ в твердом состоянии. Получаемые в координатах температура — время кривые фиксируют все превращения, связанные с выделением или поглощением тепла. Температуры этих термических эффектов определяются по кривым нагревания. Для выяснения же природы происходящих превращений следует привлекать и другие методы: термогравиметрию, рентгенографию, кристаллооптику и т. д. Особое значение термографический метод приобретает в случае исследования мелкодисперсных веществ, не дающих четких рентгенограмм, так как дисперсность не мешает констатации эффектов на термограмме.

Образование веществ в аморфном состоянии часто наблюдается при осаждении из растворов, а также при дегидратации кристаллогидратов и гидроокисей в процессе нагревания, что может иметь место при получении люминофоров.Так же успешно применение термографии при установлении фазового состава смесей, в особенности солевых, когда дебаеграммы имеют весьма много линий вследствие низкой степени симметрии кристаллов солей.

В связи с этим исследования фосфатных люминофоров с применением термического анализа, доложенные Н. А. Горбачевой, представляют большой интерес. Тщательные исследования исходных веществ (фосфатов кадмия) в зависимости от условий их осаждения и образующихся из них люминофоров безусловно целесообразны для установления технических условий получения фосфо́ров. Доложенная работа кажется мне поэтому перспективной, тем более, что на основании проведенных исследований высказано предположение о возможности промышленного использования фосфатных люминофоров.

Теперь несколько слов по сообщению Л. Я. Марковского и Р. А. Штрихман о борофосфатных люминофорах. Авторами получен большой материал, но, к сожалению, состав фаз, образующихся в процессе прокаливания смесей BPO_4 с окислами металлов, не расшифрован.

Представляется весьма полезным для этой цели использование диаграмм фазовых превращений соответствующих двойных и тройных систем, а также изучение процесса взаимодействия исходных веществ в процессе нагревания методом дифференциального термического анализа.

А. А. Бундель.— Заслушанные доклады посвящены очень интересной проблеме люминесценции.

Нужно сказать, что фосфатные люминофоры могут иметь очень большое практическое применение. Синтез и выяснение строения — дело чрезвычайно сложное.

Физика и химия осадков, равновесие их с солевыми растворами — весьма сложны, и исчерпывающие сведения по ним отсутствуют.

Большинство работ до последнего времени имели чисто препаративный характер и не поясняли те взаимоотношения, которые возникают при получении этих препаратов. Поэтому заслушанные работы весьма интересны. Они представляют собой начало исследования этих систем и обстоятельно используют различные методы—и химико-аналитические, и метод физико-химического анализа.

В докладе Л. Я. Марковского чрезвычайно интересны данные о сенсибилизирующем действии борного ангидрида, который в опытах авторов доклада находился в стеклообразном состоянии. Действовал ли он как плавень или являлся неактивным участником люминесцирующей системы — неясно, потому что работа не закончена.

Будем надеяться, что эта работа будет успешно продолжаться.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ю. С. ЛЕОНОВ

КРИСТАЛЛОФОСФО́Р ЛИТИЙ-МАГНИЙ-ВОЛЬФРАМАТ С АКТИВАТОРОМ МАРГАНЦЕМ *

Для исследования процесса образования ярко люминесцирующего красным светом люминофора литий-магний-вольфрамата, активированного марганцем, мы применили методы термического и рентгенографического анализа. Нами установлено, что литий является составной частью кристаллохимической системы фосфо́ра и последний никак нельзя рассматривать как механическую смесь вольфраматов лития и магния. Это доказывается: 1) появлением на кривых нагревания трехкомпонентной шихты эндотермического эффекта, 2) появлением на дебаеграмме новых линий и 3) отсутствием люминесценции, характерной для вольфрамата магния. Вместе с тем литий-магний-вольфраматные люминофоры, приготовленные в оптимальных условиях, т. е. люминофоры, обладающие наибольшей яркостью, всегда содержат некоторое количество добавочной фазы — вольфрамата лития. Присутствие этой фазы обнаруживается по эндотермическому эффекту плавления, по экзотермическому эффекту кристаллизации, а также по появлению добавочных линий вольфрамата лития на дебаеграммах люминофора.

Методами термического и рентгенографического анализов обнаружено понижение температуры взаимодействия с вольфрамовым ангидридом смеси из карбонатов лития и магния по сравнению с температурой взаимодействия для отдельных карбонатов.

Мы полагаем, что карбонаты лития и магния образуют промежуточное соединение, которое облегчает реакцию взаимодействия с вольфрамовым ангидридом.

Сопоставление эффектов на кривых нагревания шихты разного состава и данных люминесцентного и рентгенографического анализов показывает, что кристаллофосфо́р формируется только при более высокой температуре (740°). Из снятых дебаеграмм видно,что именно около этой температуры происходит выделение вольфрамата лития. Появление в шихте его жидкой фазы облегчает внедрение активатора — марганца в основание фосфо́ра.

Начиная с температуры 740°, наблюдается резкое возрастание яркости люминесценции. Влияние примеси легкоплавкого вольфрамата лития на люминесцентные свойства образующегося фосфо́ра сказывается слабее, если активировать фосфо́р хлористым марганцем; эта соль марганца плавится уже при 650°.

Характерная для литий-магний-вольфраматных люминофоров вспышка, наблюдающаяся при охлаждении раскаленного фосфо́ра, обусловливается содержащейся в них примесью вольфрамата лития, а именно, ее быстрой кристаллизацией из переохлажденного состояния.

Нами подробно изучена зависимость яркости свечения люминофора от концентрации марганца и притом при введении его в виде хлорида, сульфата, нитрата, карбоната. Обнаружена нестабильность систем с большими концентрациями марганца, проявляющаяся в том, что при медленном охлаждении избыточный марганец выделяется.

* Подробная статья публикуется в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

Найдено, что оптимальная концентрация марганца (концентрация, отвечающая максимальной яркости свечения) зависит от того, в виде какой соли вводится активатор; в случае активатора сульфата и нитрата марганца оптимальная концентрация меньше, чем при активаторе — хлориде марганца, а если вводить сульфат марганца в готовое основание, то она еще более смещена в сторону меньших концентраций. Различие между оптимальными концентрациями марганца вызывается, как нам кажется, тем, что, если плавление соли марганца отсутствует, проникновение активатора в глубь решетки основания затруднено и реакция взаимодействия протекает только в поверхностном слое. По этой причине поверхностная концентрация ионов становится больше, чем в случае введения марганца в виде хлорида. При активировании сульфатом марганца готового основания его внедрение протекает еще труднее, поэтому поверхностная концентрация еще больше.

Таким образом различие между концентрациями активатора в шихте и его реальной концентрацией в поверхностном люминесцентном слое кристалла тем больше, чем труднее проникновение активатора в глубь кристалла.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Ю. С. ЛЕОНОВА

Вопрос.— Как сказывается образование Li_2WO_4 на люминесцентных свойствах кристаллофосфо́ра?

Ю. С. Леонов.— На свойства кристаллофосфо́ра вольфрамат лития влияния не оказывает.

А. А. Бундель.— Что представляет собой Ваш люминофор по химическому составу и по фазовому составу?

Ю. С. Леонов.— Соотношение окислов я указать не могу. Там принимает участие окись лития и окись магния. Состав шихты — $2Li_2O.MgO.1{,}26WO_3$-Mn.

А. А. Бундель.— Ваш препарат, по-видимому, не является индивидуальным химическим соединением, а является смесью двух соединений. Какому же из них Вы приписываете люминесцентные свойства?

Ю. С. Леонов.— Литий-магний-вольфрамату, активированному Mn.

А. А. Бундель.— Каковы условия возбуждения и спектрального состава излучения?

Ю. С. Леонов.— Спектр люминофора — полоса с максимумом при 6680 Å. Без марганца он не люминесцирует.

Вопрос.— Какая задача поставлена в Вашей работе?

Ю. С. Леонов.— Вольфрамовые люминофоры являются люминофорами безактиваторными. Этот же люминофор является активаторным. Активатором служил марганец, поэтому изучение его с этой точки зрения представляло интерес.

В своей работе мы поставили задачу выяснить характер процессов, протекающих при нагревании шихты люминофора, степень участия компонентов в образовании решетки люминофора.

А. А. Бундель.— Как Вы отделили вспышку от температурного излучения?

Ю. С. Леонов.— Она отличается по цвету.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI. № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Г. В. МАКСИМОВА

О ПРИЧИНАХ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАДМИЯ *

Для изучения кристаллофосфо́ров на основе сульфата кадмия нами был применен метод термического анализа.

Кривые нагревания неактивированного сульфата кадмия, снятые на пирометре Н. С. Курнакова, обнаружили пять обратимых эндотермических эффектов при температурах 500, 525, 730, 765 и 805°, соответствующих энантиотропным полиморфным превращениям сульфата кадмия. Иными словами, сульфат кадмия может существовать в нескольких кристаллических модификациях. После выделения воды (200°) образуется

Условия приготовления и люминесцентные свойства кристаллофосфо́ра $CdSO_4$-Mn

Модификации люминофора	Температура прокалки, °С	Способ охлаждения	Сопоставление t образ с термограммой шихты $CdSO_4+MnSO_4$	Свечение при возбуждении ближним ультрафиолетовым светом	Послесвечение при возбуждении лампой ПРК	Длительность затухания, час	Внешний вид
Монокристаллогидрат $CdSO_4 \cdot H_2O$-Mn	>150	Скорость охлаждения не влияет	После первого водного эффекта	Фиолетовое	—	—	Рыхлый порошок
α	210÷550		После второго водного эффекта	Бело-желтое с фиолетовым оттенком	Беловатое, слабое	<3	То же
β	550÷730	Быстрое	После первого среднетемпер. эндотерм. эффекта	Желтое с фиолетовым оттенком	Желто-зеленое	~3	То же
γ	>730	Быстрое (жидкий азот или вода)	После первого высокотемпер. эндотерм. эффекта	Розовое, слабое	Розовое	~1	Твердое спекшееся вещество

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

α-модификация, β-модификация устойчива в интервале температур 500÷730°, γ-модификация возникает в результате первого высокотемпературного эффекта и при охлаждении легко переходит в среднетемпературную β-модификацию.

На основе обнаруженных кристаллических модификаций сульфата кадмия мы синтезировали различные люминофоры. Данные по синтезу и свойствам отдельных разновидностей люминофора $CdSO_4$-Mn приведены в таблице (стр. 688).

При синтезе высокотемпературной γ-разновидности для предотвращения ее перехода в β-разновидность необходимо образцы после прокалки быстро охлаждать. На практике условия охлаждения трудно воспроизводимы, поэтому получаются смеси отдельных разновидностей с разным цветом свечения.

В результате термических исследований стала понятна и другая особенность люминофоров на основе сульфата кадмия: оказалось, что β- и γ-разновидности находятся в неустойчивом состоянии и при незначительном нагревании испытывают превращения, фиксируемые на термограммах в виде экзотермических эффектов: γ-разновидность при нагревании постепенно превращается в β-разновидность, цвет свечения становится желто-зеленым, яркость падает, люминофор темнеет; при дальнейшем повышении температуры потемневший образец снова белеет и приобретает розовое свечение; β-разновидность при нагревании превращается в α-разновидность.

Таким образом, изменение люминофоров на основе сульфата кадмия, проявляющееся в неустойчивости и потемнении люминофоров при нагревании, в невоспроизводимости количественных характеристик люминесцентных свойств при повторных измерениях, в выгорании при катодном возбуждении, вызывается внутренним превращением кристаллической решетки самого люминофора.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Г. В. МАКСИМОВОЙ

А. К. Трофимов.— Фотографировались ли спектры люминесценции γ- и β-модификаций $CdSO_4$-Sm? Если да, то была ли разница между ними?

Г. В. Максимова.— Такие спектры не фотографировались. При визуальном наблюдении эти люминофоры по цвету почти не различаются.

А. К. Трофимов.— А в случае активации сульфата кадмия свинцом?

Г. В. Максимова.— Со свинцом спектры тоже не фотографировались.

З. И. Гурецкая.— Каково практическое применение этих люминофоров?

Г. В. Максимова.— Эти люминофоры имеют теоретический интерес, а практически они не применяются.

А. А. Бундель.— Вы устанавливаете существование трех различных модификаций для CdS только на основании обратимости кривой нагревания. Делали ли Вы рентгеноструктурные исследования и известно ли что-нибудь по структуре фаз?

Г. В. Максимова.— Первым шагом был термический анализ. Рентгеноструктурный анализ тоже делался, снимались дебаеграммы, но их расшифровка очень сложна, так как имеется много линий. По структуре CdS данных в литературе нет.

А. А. Бундель.—Вы говорили, что на каждом температурном интервале существует нужная фаза; кроме того, каждая из них существует в виде двух форм. Как это может быть? Если система двухкомпонентная, то различие может быть только при одной температуре.

Г. В. Максимова.— Здесь существуют две устойчивые формы. Если мы будем постепенно их нагревать, то при температуре около 500° одна из форм сохраняется, а вторая будет превращаться в одну из форм β-модификации.

А. А. Бундель.— Имеются ли основания считать, что у Вас устанавливается равновесие?

Г. В. Максимова.— В конечном счете равновесие должно устанавливаться, но ручаться, что при таком сравнительно быстром нагревании оно установилось,— трудно.

А. А. Бундель.— Делали ли Вы химический анализ ваших продуктов? Не связано ли потемнение препарата с разложением сульфата кадмия?

Г. В. Максимова.— Химический состав не проверялся. Сульфат кадмия без активатора не темнеет. Все основные соли сульфата кадмия разлагаются при температуре ниже 500°.

А. М. Калинина.— Могли ли Вы получить все три модификации в чистом виде при данной температуре при длительном обжигании?

Г. В. Максимова.— Для получения той или иной модификации длительность прокалки не играет роли. Получение γ-модификации в чистом виде при комнатной температуре затрудняется обратимым переходом в β-модификацию.

А. М. Калинина.— Объясните природу эндотермического эффекта в области высоких температур.

Г. В. Максимова.—В результате первого и второго высокотемпературного эффекта две формы β-модификации переходят соответственно в две формы γ-модификации. Последние при одной и той же температуре (810°) переходят в новую модификацию.

Д. М. Корф.— Методика исследования сульфата кадмия, разнообразие приемов, примененных при этом автором, представляет значительный интерес. Но мне, к сожалению, до сего времени не приходилось слышать о люминофорах на базе CdS.

Следует отметить, что сульфат кадмия, представляющий большой интерес для производства люминофоров, изучен явно недостаточно. Не отрицая ценности исследований, проведенных т. Максимовой, мне кажется, следует сказать, что было бы лучше, если бы такое внимание было уделено вопросам изучения хотя бы сульфида кадмия, за что многие из работников завода принесли бы автору свою благодарность.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Ю. С. ЛЕОНОВА и Г. В. МАКСИМОВОЙ

М. А. Константинова-Шлезингер.— Работами, которые мы сейчас заслушали, решаются те основные вопросы, без понимания которых мы по существу бессильны быть по-настоящему полезными промышленности в деле синтеза люминофоров. Полагаю, что тот обходной путь, которым мы идем, окажется все же кратчайшим и для решения вопросов практики.

М. В. Григорьев.— Работники промышленности внимательно следят за работой совещаний, посвященных той или иной отрасли науки и техники, с целью быстрейшего внедрения новых достижений в промышленность. Организация таких совещаний должна проходить с учетом этого положения. В последнее время даже совещания по сугубо теоретическим вопросам проходят с учетом оказания помощи в решении задач, поставленных перед промышленностью. Если посмотреть на наше Совещание с этой точки зрения, то мне кажется, что здесь не все обстоит благополучно.

Кристаллофосфóры нашли широкое применение в промышленности— в производстве электроннолучевых приборов для телевидения и осциллографии, в производстве люминесцентных ламп и др. Однако в повестке дня нашего Совещания нет доклада, который бы обобщил опыт по производству, применению и методам измерения основных параметров промышленных кристаллофосфóров и наметил основные направления работ по кристаллофосфóрам для успешного решения задач, стоящих в шестой пятилетке по черно-белому и цветному телевидению, люминесцентным лампами и т. д. Мне кажется, что отсутствие такого доклада является существенным пробелом в повестке дня нашего Совещания. Отдельные доклады по затронутым вопросам не дали общей картины. Хотелось бы обратить также внимание на отсутствие в большинстве докладов предложений по практическому использованию результатов выполненных работ. Это, по-видимому, можно объяснить недостаточно обоснованным выбором классов кристаллофосфóров для исследования (не имеющих значения для практического использования) и недостаточной целеустремленностью выполненных работ.

Хотелось бы, чтобы Оргкомитет Совещания учел высказанные замечания при организации последующих совещаний, а организации, занимающиеся разработкой и исследованием кристаллофосфóров, в своих тематических планах больше учитывали нужды промышленности.

А. А. Бундель.— Обе работы представляют большой интерес как примеры последовательного применения одного из методов физико-химического анализа к выяснению строения люминофоров. Нужно только отметить, что докладчики сосредоточили главное внимание на реакциях, протекающих в шихте необратимо при образовании люминофоров, и недостаточно подробно изучили готовые люминофоры. Надо надеяться, что это будет восполнено в дальнейшем. Некоторые обстоятельства, сообщенные докладчиками, заставляют предполагать, что в ряде случаев наблюдавшиеся ими эффекты были обусловлены тем, что исследовавшиеся системы находились в неустойчивых состояниях, что следует учесть в дальнейшей работе.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Б. М. НОСЕНКО, Л. С. РЕВЗИН и В. Я. ЯСКОЛКО

О ФОСФÓРАХ НА ОСНОВЕ $CaSO_4$*

Мы исследовали свойства фосфóров на основе $CaSO_4$ при электронном возбуждении, а также при γ- и β-облучении. Особенно подробно изучалась термолюминесценция $CaSO_4$-Mn.

Активация $CaSO_4$ металлами Co, Fe, Mg, Tl, Ag давала слабое зеленоватое с различными оттенками свечение, активация Pb — синее, Zn — голубовато-синее, Ni — оранжево-красное, Mn — яркое светло-зеленое свечение. Таким образом фосфóр дает возможность получить свечение в любом участке видимого спектра.

Известно очень мало кристаллофосфóров, способных запасать светосумму при катодовозбуждении. $CaSO_4$ со всеми активаторами обладает термолюминесценцией после электронного, γ- и β-возбуждения. Наибольшей способностью к запасанию обладает $CaSO_4$-Mn. Нами найдены оптимальные концентрации активатора и режим прокалки. Исследована зависимость запасания светосуммы от энергии электронов и заряда на экран при катодовозбуждении. Фосфóр испытан на сохранение светосуммы во времени при разных температурах.

Форма кривых термического высвечивания указывает на рекомбинационный характер свечения фосфóра. Определена глубина уровней запасания и проверены некоторые выводы теории термовысвечивания.

Фосфóр $CaSO_4$-Mn использовался в качестве дозиметра**. Доза облучения определялась по максимуму яркости свечения экрана дозиметра при термовысвечивании с заданной скоростью нагрева. При использовании фотоумножителя с гальванометром при измерении яркости легко определяются дозы от 0,005 до сотен рентген при экране дозиметра площадью 1,5 см². Одним из преимуществ применения $CaSO_4$-Mn для этих целей является нечувствительность дозиметра к видимому свету.

Средне-азиатский гос. университет
им. В. И. Ленина

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. М. НОСЕНКО, Л. С. РЕВЗИНА и В. Я. ЯСКОЛКО

Д. М. Корф.— Каковы потери запасенной энергии?

Л. С. Ревзин.— При температуре 20° в течение 72 час фосфóр теряет примерно 30% запасенной светосуммы, при температуре 30° он теряет примерно 50%, но после трех суток эта потеря идет очень медленно.

Каменская.— Когда Вы разбирали вопрос —является свечение моно- или бимолекулярным,— Вы одним из критериев взяли пологость одной из ветвей кривой термолюминесценции. Этим показателем можно пользоваться, если пик элементарен; если это не так, то критерий не справедлив. В данном случае такой критерий не может дать никакого ответа на вопрос.

Л. С. Ревзин. — Элементарность этого пика проверялась. Прежде чем проводить все эти измерения с термовысвечиванием, мы образец с запасенной светосуммой высвечивали при разных скоростях нагрева (от 0,05° в 1 сек до 20° в 1 сек). Если бы этот пик был не элементарен, это было бы обнаружено.

---

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии», 3, *3* (1957).

** В. В. Антонов-Романовский и др., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1—5 июля 1955 г.

К а м е н с к а я.— У меня есть совершенно определенные данные, где отчетливо видно, что пик не элементарен.

Вы говорили, что одним из критериев будет служить скорость нарастания или падения кривой. А каким образом Вы при этом возбуждали фосфóр?

Л. С. Р е в з и н. — Это было β-возбуждение.

К а м е н с к а я.— Тогда вопрос отпадает. Мы проверяли этот фосфóр в качестве пригодности для дозиметрии и пришли к несколько более скромным выводам. Мы обнаружили, что его чувствительность меняется в зависимости от возбуждающего излучения?

Она меняется чуть ли не на порядок и у него не слишком хорошая термическая характеристика. У этого фосфóра одно преимущество — простота изготовления и возможность не применять дорогостоящего активатора — европия. Но что касается чувствительности, то он не может превзойти фосфóры с европием.

В о п р о с.— Не проверяли ли Вы старение фосфóра после многократного нагревания?

Л. С. Р е в з и н.— Это проверялось, и старения, как такового, не замечено. При очень большой плотности электронов интенсивность свечения действительно ослабевала.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ч. Б. ЛУЩИК, Ф. Н. ЗАПТОВ, В. Я. КАРК, Л. А. ТЕЙСС и И. В. ЯЭК

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА И КИНЕТИКИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФО́РАХ*

Путем комплексного исследования возбужденного поглощения, спектров возбуждения оптической вспышки, термического высвечивания, термического обесцвечивания и термооптического высвечивания выяснена роль центров захвата разного типа в рекомбинационной люминесценции щелочно-галоидных кристаллофосфо́ров.

В термовысвечивании и оптической вспышке проявляются центры захвата основного вещества (F, F'', M, O, P и др.) и центры захвата, созданные двухвалентными примесями Ca^{2+} и Sr^{2+}. Число и основные характеристики центров этого типа могут быть существенно изменены путем пластической деформации и температурной обработки кристаллов. При изучении подобных центров необходимо учитывать ионные процессы, протекающие в определенных условиях в кристаллофосфо́рах.

Нами исследовано влияние ряда активаторов (Ag^+, Cu^+, Tl^+, Pb^{2+}, Mn^{2+}) на спектр возбужденного поглощения, термовысвечивание и термообесцвечивание фосфо́ров на основе NaCl и KCl. Особенно большое число электронов запасается в фосфо́рах с двумя активаторами (например $NaCl\text{-}Ca^{2+},Ag^+$). Активаторные центры захвата также проявляются в рекомбинационной люминесценции, однако их существование часто замаскировано температурным тушением.

Детальный механизм рекомбинационной люминесценции щелочно-галоидных фосфо́ров до сих пор не ясен. Общепринятый ионизационный механизм не может объяснить ряд экспериментальных фактов.

Исследование релаксации возбужденного поглощения в щелочно-галоидных фосфо́рах показало, что распределение электронов и дырок по уровням захвата существенно изменяется во время процесса затухания и разгорания. В этом основная причина сложного характера релаксационных процессов в кристаллофосфо́рах.

Распределение электронов и дырок по уровням захвата, устанавливающееся в результате длительного возбуждения рентгеновыми лучами, не является температурно равновесным. Исследование отрицательного возбужденного поглощения позволило оценить степень заполнения уровней захвата электронами. Для некоторых уровней заполнение весьма высоко ($\sim 30\%$), однако все же не является полным.

Прямыми опытами показано, что причиной отсутствия полного заполнения уровней захвата электронами и причиной температурно неравновесного распределения электронов и дырок является высвечивающее действие рентгеновых лучей.

В режиме сильного возбуждения в щелочно-галоидных фосфо́рах вероятность повторных захватов меньше вероятности рекомбинации. Выяснилось, что отношение эффективных сечений захвата и рекомбинации уменьшается при понижении температуры. В некоторых случаях умень-

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

шение происходит более резко, чем этого требует диффузионная теория фосфоресценции.

В определенных условиях щелочно-галоидные фосфóры становятся подобными идеальному фосфóру с уровнями захвата одной глубины. В этих условиях релаксационные процессы протекают (во всяком случае приближенно) по реакции первого порядка. Определение порядка реакции выполнено прямыми опытами путем независимой регистрации кривых релаксации яркости свечения и числа запасенных электронов.

Институт физики и астрономии Академии наук ЭССР
и
Тартуский гос. университет

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Ч. Б. ЛУЩИКА, Ф. Н. ЗАИТОВА, В. Я. КАРКА, Л. А. ТЕЙСС и И. В. ЯЭКА

Вопрос.— Каков механизм миграционного свечения кристаллофосфóров?

Ч. Б. Лущик.— По-видимому, энергия, которая выделяется при рекомбинации электронов с локализованными дырками и дырок с локализованными электронами, может передаваться расположенным вблизи ионам активатора. Такой механизм не требует, чтобы в результате возбуждения происходила ионизация активатора; то, что она не всегда происходит, следует из опытов с NaCl-Mn. Марганец здесь двухвалентен. Можно ли думать, что при возбуждении он еще раз ионизуется? Тем не менее, при освещении рентгенизованного фосфóра NaCl-Mu в F-полосе возникает совершенно явное свечение ионов Mn. Эти опыты и ряд других позволяют в качестве одной из возможных гипотез предположить и этот механизм.

Вопрос.— Почему в деформированных кристаллах пик термовысвечивания смещается? Разве энергия связи электронов в F-центрах меняется от деформации?

Ч. Б. Лущик.— По изменению положения пика термовысвечивания еще нельзя сделать однозначного вывода об изменении энергии ионизации. Существует ряд кинетических факторов, которые могут привести к изменению положения пика. Если рассчитать по пику, смещенному в деформированных кристаллах, энергию тепловой ионизации, она оказывается все же немного больше, чем в недеформированных.

Ф. И. Вергунас.— Докладчик находит противоречия между его результатами и представлениями группы томских физиков. Этих противоречий нет. 1. Мы изучаем элементарный закон затухания. Для этого мы подбираем фосфóры, в которых послесвечение определяется уровнями локализации одного сорта, а свечение — центрами излучения тоже одного сорта. Изучая послесвечение таких фосфóров, мы показываем, что закон послесвечения даже такого «идеального» фосфóра определяется значением параметра γ и запасенной светосуммой. Докладчик изучал фосфóры, в которых одновременно работало несколько сортов уровней локализации, и показал, что закон затухания интегральный и что в процессе высвечивания электроны перераспределяются по уровням локализации разных глубин. 2. Докладчик показал, что γ с ростом температуры растет. Согласно нашим представлениям, γ уменьшается в области тушения. Докладчик не измерял γ в области тушения; следовательно, результаты автора не противоречат нашим представлениям.

Я прошу ответить на следующий вопрос. Вы показали, что для щелочно-галоидных фосфóров $\gamma<1$, следовательно, кривые затухания послесвечения должны быть экспонентами. В. В. Антонов-Романовский в своей докторской диссертации показал, что кривые затухания послесвечения этих же фосфóров можно интерпретировать с точки зрения простой бимолекулярной реакции. Как Вы приводите в соответствие отсутствие повторной локализации ($\gamma<1$) и простую бимолекулярную схему свечения?

Ч. Б. Лущик.— В своем докладе я указал на то, что томские физики недоучитывают роль рассмотренных Джонсоном факторов, приводящих к усложнению релаксационных процессов. Это действительно так. Дискуссия по докладам Ф. И. Вергунас и ее сотрудников показала, что есть сомнения в элементарности наблюдавшихся ими законов затухания. В частности, очень сомнительно, что в интервале $>100°$ Гастинг имела дело с освобождением электронов с уровней захвата только одного сорта.

Противоречие наших результатов о зависимости γ от температуры с результатами томичей кажущееся. Я считаю, что в принципе γ может как расти, так и падать с температурой. Кроме того, наши результаты получены на разных объектах. Противоречия с данными Антонова-Романовского тоже нет. Мы работаем в режиме сильного возбуждения (10^{16}—10^{17} электронов в 1 см^3), а В. В. Антонов-Романовский — в режиме более слабого возбуждения, когда все процессы должны усложниться.

Сейчас мы как раз проводим изучение релаксационных процессов в щелочно-галоидных фосфóрах в режиме слабого возбуждения. Процессы действительно усложняются. Однако даже в режиме слабого возбуждения вероятность повторных локализаций не настолько велика, чтобы обеспечить поддержание распределения электронов по уровням, постоянным в течение процесса релаксации. Это утверждение Антонова-Романовского, сделанное им 15 лет назад, как я уже указывал, следует отвергнуть.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. Л. ЛЕВШИН и В. Ф. ТУНИЦКАЯ

ПРИРОДА УРОВНЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ZnS-Cu,Co-ФОСФÓРОВ И ИХ ЗАПОЛНЕНИЕ В РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ВОЗБУЖДЕНИЯ*

В настоящей работе методом термического высвечивания была исследована зависимость величины и распределения световой суммы ZnS-Cu,Co-фосфóров по уровням разной природы и глубины от длительности возбуждения и длины волны возбуждающего света (312, 366, 436 mμ).

При этом было установлено.

1. Вероятность заполнения той или иной группы уровней для данной длины волны возбуждающего света зависит не только от глубины уровней, но и от их происхождения**.

В частности, при возбуждении линией 366 mμ в фосфóре ZnS-Cu,Co раньше всего заполняются самые глубокие уровни (50 и 80°), обусловленные кобальтом; в фосфóре ZnS-Zn, прокаленном на воздухе, обе имеющиеся группы уровней (при —130° обусловленная цинком и при —60° — кислородом) заполняются с одинаковой скоростью; в фосфóре ZnS-Cu, прокаленном в H_2S, вероятность заполнения самой мелкой группы уровней —130°, обусловленной цинком, оказывается больше, чем вероятность заполнения более глубокой —100°, обусловленной соединением меди с серой.

2. Длина волны возбуждающего света оказывает очень сильное влияние на распределение электронов по уровням разной глубины, что, по нашему мнению, объясняется высвечивающим или тушащим действием возбуждающего света.

3. При преимущественном заполнении мелких уровней и наличии большого числа незаполненных более глубоких уровней во время термовысвечивания мы не отметили переброса электронов с более мелких уровней на глубокие.

4. Исследование фосфóров, облученных вместе с возбуждающим более длинноволновым тушащим светом, показало, что длинноволновые лучи сильнее действуют на электроны, находящиеся на мелких уровнях. Некоторая часть оптически высвобожденных электронов при этом перемещается с мелких уровней на глубокие.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Л. ЛЕВШИНА и В. Ф. ТУНИЦКОЙ

Вопрос.— Чем отличаются Ваши данные от данных Хугенстратена, исследовавшего в 1953 г. таким же методом в таких же условиях тот же люминофор?

В. Ф. Туницкая.— Опыты Хугенстратена проводились при скоростях высвечивания 3 град сек$^{-1}$, т. е. 180 град мин$^{-1}$. При этом разрешающая способность метода, как показал Лущик, очень сильно уменьшается, и в случае Хугенстратена разрешить детали кривой термического высвечивания было совершенно невозможно: вместо

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 350 (1957).

** Выяснению природы уровней захвата исследованных ZnS-Cu, Co-фосфоров была посвящена работа авторов и А. А. Черепнева, опубликованная в «Оптике и спектроскопии», 1, 255 (1956).

сложной кривой у него получалась кривая с одним-двумя максимумами. Кроме того, он не изучал зависимости термического высвечивания от длины волны и интенсивности возбуждающего света, а это главное в нашей работе.

В о п р о с.— Исследовали ли Вы максимум, получающийся при прокалке в азоте, на элементарность?

В. Ф. Т у н и ц к а я.— Я не могу ручаться за его элементарность, так как возможно, что его форма искажена из-за того, что начало нагревания определялось самой низкой температурой, которую мы могли получить в нашей установке при применении жидкого азота (— 180°). Эта температура, вероятно, еще недостаточно низка.

В. Л. ЛЕВШИН и Б. Д. РЫЖИКОВ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ УРОВНЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ZnS-Mn-ФОСФО́РОВ *

Методом кривых термического высвечивания были исследованы уровни локализации ZnS-Mn-фосфо́ров в разных условиях возбуждения и при различных концентрациях активатора.

Кривые термического высвечивания для голубого свечения вурцитовой модификации ZnS-Mn-фосфо́ров позволяют выявить четыре системы уровней локализации. Положение максимумов кривых термического высвечивания для мелких уровней зависит от концентрации активатора; с увеличением концентрации Mn максимумы смещаются в сторону низких температур. Для более глубоких уровней влияние концентрации выявить трудно из-за сильного наложения полос термического высвечивания. Относительное развитие полос термического высвечивания сильно зависит от концентрации Mn. Наиболее глубокие уровни достигают максимального развития при концентрации марганца $3 \cdot 10^{-5}$ г г$^{-1}$.

Кривые термического высвечивания для оранжевого свечения обнаруживают дополнительный максимум при 265° K. Относительное развитие и положение полос термического высвечивания для оранжевого свечения также сильно зависит от концентрации марганца.

Сложный характер зависимости относительного развития отдельных полос температурного высвечивания от концентрации объясняется тем, что, наряду с замещением цинка в кристаллической решетке, марганец может располагаться в дефектных местах решетки, причем замещение цинка происходит при больших концентрациях вводимого Mn; при небольших же концентрациях марганец располагается только в дефектных местах решетки. Такое расположение марганца приводит к упорядочению электрического поля внутри кристалла, вследствие чего поглощение кристалла в видимой области должно уменьшаться. Проведенные исследования спектров диффузного отражения подтвердили существование этого эффекта. При введении марганца до концентраций 10^{-4} г поглощение уменьшается, и лишь при более высоких концентрациях начинается увеличение поглощения, вызванного ионами марганца.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова
и
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

---

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии» 3, *6* (1957).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Л. ЛЕВШИНА и Б. Д. РЫЖИКОВА

Н. В. Жукова.— Совпадает ли у Вас положение максимума, соответствующего полосе цинка, с положением полосы цинка в люминофоре ZnS-Cu?

Б. Д. Рыжиков.— Положение полосы цинка сравнивалось с данными других авторов. Имеет место достаточно хорошее совпадение.

М. В. Фок.— Нельзя ли различную величину запасания объяснить разным высвечивающим действием возбуждающего света?

Б. Д. Рыжиков.— Объяснить только этим трудно.

Ф. М. Пекерман.— То, что Вы называете сенсибилизацией, получается при большой концентрации марганца?

Б. Д. Рыжиков.— Нет, это явление наблюдается при маленькой концентрации марганца. Я демонстрировал кривые при оптимальной концентрации марганца, для голубого свечения, для того случая, когда голубое свечение достигает наибольшего развития. При этой концентрации марганец не образует центров свечения. Во всяком случае, оранжевого свечения не наблюдается.

В. В. Антонов-Романовский.— Работа, доложенная Б. Д. Рыжиковым, представляет интерес, так как в ней, по-видимому, впервые на примере фосфóра ZnS-Mn обнаружено уменьшение в области поглощения длинноволнового края спектра поглощения основного вещества при введении активатора.

Поскольку это поглощение приписывается дефектам решетки, его уменьшение указывает на уменьшение количества дефектов. Докладчик объясняет это встраиванием марганца в эти дефекты. Можно предположить и другой механизм.

Поскольку указанные фосфóры имели гексагональную структуру, можно думать, что при охлаждении, даже быстром, гексагональная структура замораживается не полностью. Так как Mn способствует стабильности гексагональной формы, то присутствие Mn уменьшает долю кубической структуры, нарушающей гексагональную.

Докладчик продемонстрировал рисунок, на котором были представлены две кривые термического высвечивания — голубой и красной (марганцевой) полос фосфóра ZnS-Mn. Ход кривых совпадает в области двух первых пиков, а третий пик отсутствует в голубом свечении, что может быть объяснено тушением голубой полосы. Совпадение хода кривых (до тушения) показывает, что эффективные сечения рекомбинации для голубых и красных спектров свечения одинаковы. Отсюда следует, что, если ионизованный марганцевый центр свечения представляет собой избыточный положительный заряд в решетке фосфóра, то там же будет и ионизованный голубой центр свечения. Такое замечание представляет интерес для понимания природы голубых центров. Проведенное рассмотрение иллюстрирует тесную связь между кинетикой и природой центров свечения.

Ч. Б. Лущик.— Приведенный авторами материал представляет большой интерес. Однако мне хотелось бы сделать одно замечание. В настоящее время имеется несколько десятков работ по термовысвечиванию ZnS-фосфóров. Во многих из них дается противоречивая интерпретация результатов. Мне кажется, что это не случайно. [illegible] термического высвечивания не достаточен для получения однозначных результатов. Его данные существенно искажены температурным тушением. Влияние тушения нужно учитывать, например, при интерпретации «медного» пика термовысвечивания.

Мне кажется, что только комплексное исследование центров захвата позволит дать однозначную интерпретацию данных. Необходимо применять методы возбужденного поглощения, термического обесцвечивания и термооптического высвечивания. Эти методы хотя бы качественно применимы и к порошкам. Для исследования порошков очень хорош вариант метода Булла и Мэзона с применением «пикообразного нагрева», который ранее применялся нами для исследования пиков термического высвечивания на элементарность.

В. Л. Левшин.— Я хотел бы коротко остановиться на тех пунктах, которые мне кажутся существенными в выводах двух последних работ.

Прежде всего для теории кристаллофосфóров большое значение имеет вопрос о возможности повторной локализации электронов. Сначала казалось, что как оптические, так и термические электроны могут многократно попадать на уровни прилипания, и что этот процесс повторной локализации играет очень важную роль. Но оказалось, что оптические электроны могут захватываться как глубокими, так и мелкими уровнями, а термические электроны повторно почти не локализуются.

Это сразу накладывает очень большие ограничения на весь ход процессов свечения, который должен быть различным в момент возбуждения фосфóра и в момент затухания. В момент возбуждения имеется одновременно и температурное высвечивание локализованных электронов и возбуждающее действие. Электроны, попадающие в полосу проводимости под влиянием возбуждающего света, могут претерпевать дополнительную локализацию; когда же начинается затухание, остается один термический процесс и повторной локализации почти не наблюдается.

Таким образом, кинетика свечения при возбуждении и затухании различна. В отсутствие повторных захватов электронов и в отсутствие тушения все освобожденные электроны будут рекомбинировать с излучением и яркость свечения будет определяться процессом освобождения электронов с уровней локализации. Если считать, что освобождение электронов протекает по экспоненциальному закону, то мы должны

были бы наблюдать экспоненциальный закон затухания; на самом деле этого нет даже в тех случаях, когда освобождаются электроны только с одной системы уровней. Это обстоятельство на первый взгляд загадочно, но оно может быть объяснено тем, что даже в пределах одной системы уровней имеется некоторый разброс уровней по глубине. Этот результат вытекает не только из доложенных работ, но и из других, сделанных раньше; но в данных работах, поставленных специально для этой цели, указанное обстоятельство особенно подчеркнуто.

Второй результат заключается в том, что уровни локализации оказываются не только отличающимися друг от друга по глубине, но и по каким-то другим свойствам, которые связаны с их природой, с их происхождением, возможно, с теми примесями, которые обусловливают образование уровней.

Работа, доложенная В. Ф. Туницкой, была посвящена изучению заполнения различных уровней; было ясно показано, что в одних условиях заполняются глубокие уровни, в других случаях — мелкие уровни. Чувствительность электронов, локализованных на этих уровнях, к лучам инфракрасного и красного света оказывается также различной, т. е. уровни локализации отличаются один от другого не только по глубине, но и по каким-то другим свойствам.

Возможно, что они отличаются по энергии активации. Чтобы попасть на определенный уровень, электрону нужна некоторая дополнительная энергия и эта энергия может быть различной. Однако это лишь предварительное соображение.

С этой же точки зрения можно подойти и к тем результатам, о которых докладывал Б. Д. Рыжиков для марганцевых фосфóров, полученных при помощи кривых термического высвечивания. Этим методом были обнаружены 4 системы уровней локализации, но я вполне согласен с Ч. Б. Лущиком, что кривые термического высвечивания не вскрывают всех уровней фосфóра. Несомненно, что комбинирование различных методов определения локальных уровней даст более исчерпывающую картину. В марганцевых фосфóрах, по-видимому, есть еще глубокая система уровней, в основном играющая роль при вспышке фосфóра под действием света.

Сложные системы уровней ZnS-Mn-фосфóров ведут себя не совсем одинаково. Так, например, оказалось, что уход электронов с этих уровней оказывается не одинаковым: с одних уровней электроны в большом числе идут к цинковым центрам свечения, с других — к марганцевым; соотношение тех и других электронов меняется от концентрации активатора и от длины волны возбуждающего света. С третьей, глубокой, системы уровней электроны идут только к марганцевым центрам.

В. В. Антонов-Романовский говорит, что эта третья система уровней только потому не проявляет себя голубым свечением, что последнее здесь полностью потушено. Однако рассматриваемая система уровней освобождается при —10°, когда тушение голубых центров еще очень слабо.

Ф. И. Вергунас.— В фосфóре, в котором послесвечение определяется уровнями локализации одной глубины, закон затухания гиперболический. Вы склонны считать эту гиперболу суперпозицией экспонент. Почему Вы не считаете возможным объяснить гиперболу тем, что электроны испытывают повторные локализации на уровнях локализации той же самой глубины, с которых они предварительно высвобождались? При этом кривые затухания будут аппроксимироваться гиперболами.

В. Л. Левшин.— Объяснение хода затухания наложением экспонент друг на друга есть гипотеза. Но я не вижу другого способа объяснить гиперболический ход затухания, который изучался специально. Исследовались такие фосфóры, у которых была только одна система уровней и все же затухание шло по гиперболе.

Не допуская возможности вторичной локализации электронов на уровнях других глубин, трудно допустить повторную локализацию на уровнях прежней глубины. Возвращение электронов на прежние уровни замедлит затухание, но экспоненциальность сохранится.

Ч. Б. Лущик.— ZnS-фосфóры отличаются от щелочно-галоидных фосфóров, в частности, тем, что ширина зоны запрещенных энергий и все энергетические расстояния в них меньше, чем в NaCl или KCl. Уровни захвата в ZnS-фосфóрах также, вероятно, расположены более тесно, чем в NaCl.

Это делает правдоподобной гипотезу о том, что пики термовысвечивания в этих фосфóрах не элементарны. Г. М. Элиашберг показал, что для фосфóра с двумя уровнями закон затухания очень сложен. Он же показал, что при наличии нескольких уровней перегибы на кривой затухания сглаживаются.

По-видимому, благодаря сложности спектра уровней захвата законы затухания в этих фосфóрах довольно просты. В щелочно-галоидных фосфóрах с более разреженным спектром уровней захвата интегральный закон затухания оказывается более сложным, чем в ZnS-фосфóрах с тесно расположенными уровнями захвата.

По моему мнению, экспериментальный закон Беккереля не элементарный, а интегральный закон.

Ф. Д. Клемент.— В докладе В. Л. Левшина и Б. Д. Рыжикова отмечается интересный факт уменьшения поглощения кристаллов ZnS в видимой области при введении в них небольших порций MnS. Работающий в контакте с нами Шапиро (Минский гос. университет) наблюдал ослабление таллиевых полос поглощения в щелочно-галоидных кристаллах также при введении в них галоидных солей марганца. Между этими явлениями имеется, по-видимому, связь.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. Г. ЧЕНЦОВА, Б. Н. ГРЕЧУШНИКОВ и Е. Н. БАТРАК

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫСВЕЧИВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА, ВОЗБУЖДЕННОГО РЕНТГЕНОВЫМИ ЛУЧАМИ*

В опубликованных за последнее время работах указывается на связь между явлениями выцветания дымчатой окраски рентгенизованного кварца и явлениями термолюминесценции, протекающими в одном и том же интервале температур.

Однако природа центров захвата, обусловливающих эти явления, еще не вполне установлена. Несомненным является то, что образование центров захвата связано с дефектами решетки, вызванными внедрением посторонних ионов в ничтожно малых количествах. Таким ионом, как показали исследования спектров парамагнитного резонанса дымчатого и неокрашивающегося кварца, может быть ион Al^{3+}, замещающий ион Si^{4+}. Образующийся при этом дефект заряда, по предположению О'Брайен, компенсируется щелочными ионами.

Для проверки высказанных предположений на явлениях термолюминесценции в настоящей работе было исследовано температурное высвечивание образцов природного кварца разных месторождений, окрашивающихся при облучении с разной интенсивностью, у которых поэтому можно было предполагать различный состав и количество примесей. Получено хорошее совпадение кривых высвечивания образцов, вырезанных из одного и того же кристалла. Кривые образцов, изготовленных из кристаллов разных месторождений, различаются как по интенсивности свечения, так и по числу и температуре максимумов. Это различие указывает, по нашему мнению, на разную природу ионов примеси, вызывающих образование центров захвата.

Несомненное влияние на термическое высвечивание оказывают щелочные «компенсирующие» ионы, находящиеся, по нашему предположению, в структурных каналах кварца. Известно, что в электрическом поле при высокой температуре щелочные ионы легко мигрируют в кварце вдоль каналов. В результате должна происходить замена ионов, уже присутствующих в каналах, на ионы, поступающие с анода.

Проведенные испытания показали, что после миграции ионов Li^+ и Na^+ сквозь кварц последний не теряет своей способности окрашиваться при облучении. Спектры поглощения образцов, рентгенизованных после введения Li^+ и Na^+, очень близки, тогда как кривые термического высвечивания сильно различаются. У образцов, дающих до введения ионов на кривых термовысвечивания два максимума — при 175° и при 290°, после введения иона Li^+ максимум при 175° значительно возрастает, а максимум при 290° остается без изменения. После введения в тот же образец иона Na^+ и последующей рентгенизации максимум при 175° совершенно исчезает, а положение высокотемпературного максимума не изменяется.

---

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии», 3, *4* (1957).

Таким образом, проведенное исследование показало, что в образовании центров захвата при рентгенизации кварца существенную роль играют ионы примеси, создающие дефекты заряда в кристаллической решетке, а также ионы, компенсирующие этот дефект, находящиеся в структурных каналах.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. Г. ЧЕНЦОВОЙ, Б. Н. ГРЕЧУШНИКОВА, Е. Н. БАТРАК

В. Л. Левшин. — Как Вы себе представляете механизм образования двух систем уровней? У Вас один максимум лежит при 175°; этот максимум ослаблен по своей величине. Как вы себе представляете образование второго максимума? Имеет ли здесь место процесс конкуренции, т. е. что сначала электроны выделяются из решетки и локализуются на уровнях 175°, а затем они локализуются на более глубоких уровнях, или же здесь происходит последовательное возбуждение?

Л. Г. Ченцова.— Я считаю, что здесь есть конкуренция, потому что в случае кварца из других месторождений мы имеем более резко выраженный максимум при 175°, а в кварце из Волыни — при 290°.

Ч. Б. Лущик.— А что является центром свечения? Относите ли Вы все центры захвата на счет примесей, или часть склонны приписывать дефектам основной решетки?

Л. Г. Ченцова.— Окончательных выводов мы сейчас сделать не можем. Анализ кварца связан с очень большими трудностями, и существующие исследования мало достоверны. Попытки исследовать кварцы, окрашивающиеся и неокрашивающиеся, дали расплывчатую картину. Основные элементы примесей в природном кварце: алюминий, литий, натрий, калий, марганец, магний. Относительно редких земель я ничего не могу сказать.

В. Л. Левшин. — Как ведут себя в оптическом отношении кварцы из разных месторождений, сильно различающиеся между собой по примесям, какова их оптическая прозрачность?

Л. Г. Ченцова.— Мы исследовали оптическую прозрачность кварца только до 250 mμ.

Г. Ф. Комовский.— Бывают кварцы не окрашивающиеся и окрашивающиеся. Какие из них окрашиваются и какие не окрашиваются,— очень трудно судить. Здесь существенен фактор времени: при очень долгом облучении рентгеновыми лучами большинство кварцев будет окрашиваться.

Л. Г. Ченцова.— Большинство кварцев действительно окрашивается. Но можно найти кварцы, которые не окрашиваются: например, мармарошские алмазы не окрашиваются при облучении в течение 300 час.

Ч. Б. Лущик.— Каковы спектры возбужденного поглощения этих кварцев?

Л. Г. Ченцова.— Спектры поглощения различных образцов почти не отличаются один от другого.

Ф. Д. Клемент.— Когда физики изучали центры захвата, они (по крайней мере до сих пор) интересовались главным образом кинетикой процесса, энергетическими характеристиками и гораздо меньше занимались химической природой самих центров захвата.

Работа, которую доложила Л. Г. Ченцова, интересна тем, что здесь у кристаллографов наметился подход к выяснению природы центров захвата. Это направление надо всячески приветствовать, поддерживать, потому что нужно знать, что представляют собою в каждом конкретном случае центры захвата с точки зрения чисто практического управления ими: можно ли искусственно их создавать, или, наоборот, ликвидировать. Это — вопрос управления инерционностью процесса свечения.

В. Л. Левшин.— Мне кажется, что в этих очень интересных опытах отсутствует или недостаточно развита одна сторона вопроса, а именно — изучение связи оптических свойств исследуемого объекта с кривой термического высвечивания. Кварц привлекает к себе особое внимание потому, что он оптически прозрачен. Хотелось бы, чтобы кварцы разных месторождений, активированные самыми различными примесями, были сопоставлены в оптическом отношении для установления того, насколько оптическая прозрачность меняется с примесями и, вместе с тем, как эти примеси можно обнаружить по кривой термического высвечивания.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Б. М. НОСЕНКО, Н. А. СТРУКОВ и М. Д. ЯГУДАЕВ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФО́РОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИОНАМИ *

Исследованию люминесценции кристаллофосфо́ров при возбуждении ионами малых энергий (до 10—50 keV) посвящено очень мало работ. Кроме прямого интереса, такое исследование имеет значение и как метод изучения процесса взаимодействия иона с веществом.

Нами исследовались фосфо́ры в основном Zn_2SiO_4-Mn, а также ZnS-Ag, $CaSO_4$-Mn, CuS, CdS-Cu и сублимат-фосфо́ры KJ-Tl, NaJ-Tl и $CdBr_2$, CdJ_2, активированные Mn и Pb. Возбуждение производилось положительными ионами Li, Na, K, Pb, Cs с энергией 0,5÷6 keV.

Основным методом исследования было сравнение ионолюминесценции с катодолюминесценцией.

Результаты

Спектральный состав свечения при ионолюминесценции не отличается от такового при электронном возбуждении.

Спектр свечения «свежего» фосфо́ра и фосфо́ра, подвергнутого длительному облучению ионным пучком, одинаков. Яркость свечения пропорциональна плотности ионного тока и линейно зависит от энергии ионов.

Световой выход ионолюминесценции зависит от массы иона. Для виллемита он составляет 4% от выхода катодолюминесценции при возбуждении Li^+ и примерно 0,5% при возбуждении Cs^+. Эта величина различна для ра̀зных фосфо́ров.

Ухудшение люминесценции (старение) фосфо́ра определяется плотностью облучения. Скорость старения различна у разных фосфо́ров и не зависит от концентрации активатора. Наиболее подвержены старению цинк-сульфиды, наименее щелочно-галоидные сублимат-фосфо́ры.

Разработан метод определения глубины разрушаемого слоя, т. е. глубины проникновения иона в кристалл, основанный на изменении зависимости яркости свечения от энергии при электронном облучении свежего фосфо́ра и фосфо́ра, облученного ионами. Найдено, что глубина проникновения пропорциональна энергии иона и составляет в Zn_2SiO_4-Mn для ионов Na^+, K^+, Cs^+ примерно 3 Å keV^{-1}, для иона $Li^+ \sim 9$ Å keV^{-1}. По пробегу иона и световому выходу ионолюминесценции оценена плотность ионизации, производимая ионом в фосфо́ре. Толщина нелюминесцирующего слоя «свежего» фосфо́ра оценена примерно в 2,5 Å.

Метод позволяет оценить величину коэффициента γ катодного распыления фосфо́ра (при энергии ионов 1,2 keV $\gamma \sim 1{,}6$ молек. ион$^{-1}$ при облучении Na^+ и $\gamma \sim 3$ молек. ион$^{-1}$ при облучении Cs^+).

Нами предложена схема процесса старения фосфо́ра и механизма ионизации, производимой тяжелой частицей в твердом теле.

Среднеазиатский гос. университет
им. В. И. Ленина

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии», 3, *3* (1957).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. М. НОСЕНКО, Н. А. СТРУКОВА и М. Д. ЯГУДАЕВА

В. Л. Левшин.— Не наблюдали ли Вы обратимого изменения, утомления фосфóров? Вы говорите о разрушении, между тем до разрушения кристалла возможны более слабые изменения? Как происходили изменения по толщине? Считаете ли Вы их одинаковыми, или более глубокие слои разрушаются меньше от того, что туда проникает меньше энергии?

Б. М. Носенко.— Никакого утомления не замечалось. Сразу же после облучения даже весьма небольшим количеством ионов вызывалось необратимое старение. Разрушение не восстанавливалось ни за часы, ни за дни и на некоторых образцах даже за год, за исключением разрушения, производимого ионами лития. У лития наблюдалось частичное восстановление — процентов на 30.

Ионы производят неоднородное разрушение. Поэтому я и говорил об эффективной глубине разрушения. Под эффективной глубиной понималось следующее. Фосфóры могут быть разрушены на большой глубине; в верхней части они потеряют люминесцентные свойства, в нижней же части это разрушение может быть частичным. Это разрушение можно аппроксимировать линейной зависимостью.

Л. М. Шамовский.— Вы в вакууме наносите на Ваш люминофор некоторое количество постороннего вещества. Что в данном случае происходит: появляется ли слой, который делает невидимой люминесценцию, или эти частицы внедряются внутрь люминофора, который Вы исследуете. Для того чтобы лучше понять процесс, я хотел бы знать схему аппаратуры.

Б. М. Носенко.— Схема аппаратуры такова: источник ионов, фокусирующая система, приемная часть, экран, нагреватель. После измерения с ионами в это же место направляется пучок электронов. Давление было порядка 10^{-6}. Вы говорите, что так как это ионы, следовательно, можно предположить, что образуется налет. Потеря светимости на 90% вызывается плотностью облучения, меньшей, чем та, которая дает мономолекулярное покрытие. Говорить, что здесь возникает такое покрытие,— никак нельзя. Наряду с осаждением ионов идет процесс катодного распыления. В процессе катодного распыления каждый ион распыляет по нашему измерению несколько молекул. Облучение ионами снимает поверхностный слой фосфóра.

Л. Я. Марковский.— Чем Вы объясняете потерю светимости?

Б. М. Носенко.— При соударении происходит смещение узлов ионов и нарушается кристаллическая решетка. Способность люминесцировать в очень сильной степени связана упорядоченностью кристаллической решетки. Это один механизм. Второй механизм— по Зейтцу: ион попадает на экран, и его энергия переходит в энергию локального нагрева. Может произойти превращение в пар. Может произойти плавление в локальной области кристалла. Суммарный эффект один и тот же — нарушение кристаллической структуры.

Л. М. Шамовский.— Я не совсем ясно представляю себе, как, по-Вашему, разрушается в данном случае фосфóр. Вы указывали, что у Вас не только ион попадает на поверхность, но и сам люминофор обновляется по поверхности. Проникает ион вглубь или нет — это трудно сказать. Вы не исследовали химическим или другим методом, сколько вещества попадает в Ваш фосфóр?

Б. М. Носенко.— Речь идет о таком незначительном количестве, что я сомневаюсь, чтобы химические методы что-нибудь могли дать. Проникают ли ионы внутрь кристалла? То, что ион возбуждает фосфóр,— это факт; фосфóр светится. То, что ион разрушает,— это тоже факт. И то, что этот ион распространяется на некоторую глубину,— тоже факт.

Если возбуждающий пучок обладал достаточной энергией, разрушенное место выглядит темным. Останется ион на поверхности или проникнет куда-то дальше,— это измерения пока сказать не могут и это не очень интересно. Важно знать, какое действие он произвел, как он передал энергию кристаллической решетке.

Л. М. Шамовский.— У Вас не исключена возможность совместного действия иона и электрона?

Б. М. Носенко.— У нас происходит магнитный анализ: электроны будут отклоняться в одну сторону, а ионы в другую. Магнитный анализ не вызывает никаких сомнений в результате.

Вопрос. — Вы не пытались нагревать образец после того, как облучили?

Б. М. Носенко. — При разрушении ионами лития частичное восстановление происходило при нагревании до 600°. При разрушении ионами натрия и калия восстановления не происходило.

Ф. Д. Клемент.— Я считаю, что все мы можем согласиться с тем, что само направление этого исследования нужно всячески приветствовать.

Очень отрадно, что в Ташкенте зародился еще один центр, который взялся за эти вопросы, представляющие, по-видимому, в первую очередь большой практический интерес.

Развитие такой работы нужно всячески приветствовать, распространяя ее на ионы других типов — положительные и отрицательные.

Что касается природы разрушения, то, может быть, если бы Вы работали с сублиматом, Вам имело бы смысл, разрушая слой, контролировать его на просвет по спектру поглощения. Сами ионы щелочных металлов оказываются в таком небольшом количе-

стве, что они поглощения не дают, но если дело связано с поглощением нового слоя, тогда можно по изменению спектра поглощения что-то обнаружить. Мы, работавшие у себя с сублиматом, имели возможность констатировать ничтожные изменения в структуре слоя по изменению спектра поглощения.

В. Л. Левшин.— Я хочу присоединиться к мнению Ф. Д. Клемента о важности этого исследования. Потемнение экрана под действием ионов очень существенно с практической точки зрения, так как это один из важных случаев порчи экранов.

Мне кажется, что Б. М. Носенко был неправ, когда утверждал, что не существенно, куда попадают разрушающие ионы, важен лишь практический результат. Между тем, для того чтобы разъяснить явление, нужно знать судьбу иона, вызвавшего разрушение.

Важно было бы также проследить те, возможно, обратимые процессы, которые упоминаются в литературе, как предшествующие глубокому разрушению экрана. В ряде случаев они имеют место. Может быть, в данном случае они не были замечены потому, что сразу было применено слишком сильное воздействие.

Следующая задача состоит в том, чтобы выяснить, какое количество вещества уходит с поверхности, что распыляется, а что проникает внутрь. Наконец, характер разрушения может меняться с глубиной. Хотелось бы в дальнейших исследованиях получить ответ и на этот вопрос.

Б. М. Носенко.— Прежде всего я соглашаюсь со всеми сделанными замечаниями, но сделаю только некоторые оговорки:

во-первых, когда я говорил, что безразлично, куда девается ион, то только в том смысле, что для данного метода определения глубины разрушаемого слоя это не имеет значения;

во-вторых, мы не пользовались очень мощным облучением. Пропорциональность разрушения была проверена на пучке порядка 10^{-13} А см$^{-2}$.

В заключение я прошу учесть, что направление — новое и измерения только начаты. Наиболее существенно то, что люминесценция является удобным методом для решения ряда задач электроники.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Б. М. ГУГЕЛЬ и И. С. ВЕКСЛЕР

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ВЫБОР ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ТЕЛЕВИЗИОННЫХ ЭКРАНОВ*

Для экранов черно-белого телевидения применяются пары люмино-форов с дополнительными цветами свечения. При большом ассортимент люминофоров возможны различные комбинации, и для рациональног выбора пары необходимо проверить соответствие компонент по цвет ности, насыщению по току при растровом возбуждении и стабильности Пара должна также обеспечивать высокую светоотдачу, возможност нанесения равномерного по цвету экрана, а для проекционных кине скопов добавляется требование малого насыщения по току при растровом возбуждении.

Из анализа работы люминофора при возбуждении электронным лучом, развернутым в растр, следует, что насыщение по току связано с характером послесвечения фосфóра. Показано расчетом, что для люми-нофоров с экспоненциальным затуханием насыщение по току отсутствует, если экран не нагревается до температуры, при которой наступает туше-ние; для люминофоров с гиперболическим затуханием имеет место насы-щение по току.

Экспериментальные данные подтверждают, что для люминофоров $(Ca,Mg)(SiO_3)_2$-Ti и $(Zn,Be)_2SiO_4$-Mn, имеющих экспоненциальное зату-хание, не наблюдается насыщения по току при изменении плотности тока в интервале $0{,}02 \div 10$ μA см$^{-2}$ растра; а для люминофоров ZnS-Ag ZnS-(Ag, Ni), (Zn,Cd)S-Ag и Zn(S,Se)-Ag имеет место насыщение по току, заметное даже при плотностях < 1 μA см$^{-2}$. Экспериментальные данные для гиперболических фосфóров хорошо описываются выражением: $B/J = C/(1 + bJ)^{1/m}$, где B — световой поток с экрана при растровом возбу-ждении, J — плотность тока, а C, b и m — константы. Постоянная m имеет одно и то же значение для ZnS-Ag и (Zn,Cd)S-Ag и поэтому эта пара лучше подходит по характеристике насыщения по току.

Цветность экрана может лежать в широких пределах «белого» цвета но для экранов, работающих при освещении помещения лампами нака-ливания, более приятным является теплый оттенок белого цвета, соот-ветствующий цветовой температуре $\sim 5000°$K. Этому требованию удовле-творяет любой из люминофоров $ZnS_{45}.CdS_{55}$-Ag, $ZnS_{61}.CdS_{39}$-Ag, $ZnS_{20}.ZnSe_{80}$-Ag или $ZnS_{50}.ZnSe_{50}$, взятый в паре с ZnS-Ag. Однако наибольшая светоотдача получается при использовании люминофора $ZnS_{45}.CdS_{55}$Ag В то же время этот люминофор заметно поглощает свечение ZnS-Ag поэтому отклонения в толщине люминофорного слоя по экрану сооб-щают экрану «пятнистость» при свечении. Так, свечение этой пары имеет цветовую температуру 5250° K при поверхностной плотности 3 мг см$^{-2}$ а при изменении поверхностной плотности с 1,5 мг см$^{-2}$ до 6 мг см$^{-2}$ цветность изменяется с 6750° до 3650° K. Для обеспечения равномерного покрытия применяются люминофоры ZnS-Ag и (Zn,Cd)S-Ag с мелким зерном. Светоотдача неалюминированного экрана кинескопа с дымчатым стеклом, поглощающим $\sim 1/3$ светового потока, достигает 6 св W^{-1}; алюми-

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминес-ценции», Тарту, 1957.

нируя экран, можно получить достаточные яркости изображения даже при применении дымчатого стекла, поглощающего $\sim 3/4$ светового потока.

Для проекционных кинескопов следует применять только силикатную пару, не имеющую насыщения по току. Алюминированный экран из $CaMg(SiO_3)_2$-Ti и $(Zn,Be)_2SiO_4$-Mn при 25 kV и 8,5 μA $см^{-2}$ имеет светоотдачу 3 св W^{-1}. Стабильность люминофоров чрезвычайно высокая, и после 500 час работы светоотдача падает только на 5%.

Б. М. ГУГЕЛЬ и М. М. ШАПОЧНИК

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЛЮМИНОФОРНОГО СЛОЯ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЛАМПАХ*

Основными люминофорами для люминесцентных ламп являются смесь из вольфрамата магния и силиката цинка-бериллия, активированного марганцем (белая смесь), и галофосфат кальция, активированный сурьмой и марганцем. Люминофорное покрытие из белой смеси имеет меньшую светоотдачу и недостаточную стабильность в процессе горения лампы. Падение светоотдачи является результатом фотолитической реакции в силикате цинка-бериллия при облучении люминофора ультрафиолетовым светом с $\lambda = 1850$ Å. Стабильность люминофора тем больше, чем выше концентрация Mn, а также больше в люминофорах с бóльшим значением отношения $(ZnO + BeO)/SiO_2$. Это указывает на образование центров гашения в кислой составляющей люминофора при облучении светом 1850 Å, которые конкурируют с центрами свечения.

Люминофорное покрытие из галофосфата кальция весьма устойчиво к облучению как светом $\lambda = 2357$ Å, так и 1850 Å в окислительной атмосфере. В восстановительной атмосфере, однако, проходят химические реакции, разрушающие люминофор; поэтому присутствие H_2O и CO_2, диссоциирующих при облучении 1850 Å с образованием H_2 и CO, приводит к нестабильности световой отдачи галофосфата кальция.

Мы провели исследование влияния различных факторов при синтезе галофосфата кальция на его устойчивость. Большое влияние на устойчивость галофосфата кальция оказывает состав люминофора и присутствие в нем гидроксилапатита. Наиболее устойчивыми являются люминофоры с высоким значением отношения R (отношение суммы содержания основных окислов к содержанию PO_4) и достаточно высоким содержанием сурьмы, растворимой в HCl. Лучшие результаты получаются при $R \approx 1{,}64$ и $Sb_{раств} \approx 0{,}8$ %. Количество растворимой Sb в люминофоре с $R \approx 1{,}64$ определяется наличием в исходном $CaHPO_4$ примеси гидроксилапатита и максимально при отсутствии последнего.

Стабильность люминофора при $R < 1{,}64$ уменьшается, несмотря на хорошую растворимость Sb в более кислом основании, а при $R > 1{,}64$ стабильность резко падает из-за крутого падения растворимости Sb, которая выделяется в виде антимоната кальция в отдельную фазу. При увеличении содержания растворимой Sb в люминофоре более 1% стабильность и яркость уменьшаются из-за концентрационного тушения. Значительное влияние на количество растворимой Sb в люминофоре с $R \approx 1{,}64$ и на его стабильность оказывает температура образования фосфóра. Наиболее стабильные фосфóры получаются при $t \geqslant 1200°$, хотя и у люминофоров, полученных при t в интервале $1050 \div 1200°$, яркость изменяется мало.

Содержание Mn и отношение содержаний F : Cl в люминофоре определяют спектральный состав излучения галофосфата кальция, но не ока-

* Подробная статья публикуется в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

зывают заметного влияния на стабильность. При отношении содержани F : Cl ≈ 3,5 получаются люминофоры, дающие возможность получить, пр изменении содержания в них Mn, люминесцентные лампы с цветность абсолютно черного тела в интервале 6500 ÷ 2800° K.

При нанесении люминофорного слоя важную роль играет пептизаци частиц люминофора в суспензии.

Л. А. САМИНСКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНЕСЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ НА ЭКРАНЫ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ *

При нанесении люминофоров на экраны методом осаждения структур экрана и связанная с ней разрешающая способность зависят от дисперсионных свойств среды.

Из сульфидных люминофоров, гидрофобных по своей природе, практически невозможно получить тонкоструктурное покрытие осаждением в чистой воде. Присутствие в воде сульфидов, фосфатов, щелочей и некоторых других электролитов заметно уменьшает флокуляцию. Наиболее эффективными стабилизаторами водной суспензии цинк-сульфидных люминофоров являются сульфид натрия и силикат калия.

С повышением агрегативной устойчивости суспензии ухудшается прилипание люминофора к стеклу. Это указывает на роль электростатических эффектов в процессе прилипания, поскольку поверхность стекла в исследуемых растворах имеет одноименный с частицами люминофора электрокинетический потенциал.

Адгезия к стеклу люминофора, осажденного в растворе Na_2S, увеличивается во времени, особенно в первые несколько часов после осветления жидкости. Структура экрана при этом не изменяется. Повышение адгезии обусловлено разрушением пептизатора в результате окисления Na_2S кислородом воздуха.

Для закрепления экранов, осажденных в растворе силиката калия, необходимо введение в раствор добавочных электролитов. При этом наибольшая скорость закрепления достигается в условиях, наиболее благоприятных для полимеризации кремнекислоты. Соли щелочноземельных металлов, в очень незначительных концентрациях вызывающие быстрое помутнение силиката, являются одновременно наиболее эффективными ускорителями закрепления экранов. Скорости помутнения раствора силиката в зависимости от катиона добавленного электролита находятся в следующих соотношениях:

$$Ba^{2+} : Sr^{2+} : Ca^{2+} : Mg^{2+} = 100 : 60 : 6 : 3.$$

Соответственно этому у растворов силиката с солями бария и стронция наблюдается наибольшая скорость схватывания экранов. Полимеризация и образование структур SiO_2 связаны с условиями адсорбционного равновесия у поверхности коллоидных частиц, которое, естественно, зависит от коллоидных свойств силиката калия. Поскольку с увеличением модуля и концентрации растворов жидкого стекла последние все боле приобретают коллоидный характер, полимеризация SiO_2 и условия закрепления экрана зависят от молярного отношения концентраций $SiO_2 : K_2O$ и от концентрации раствора.

Например, в 1%-ном растворе силиката калия, содержащем 0,001 моль л $Sr(NO_3)_2$, процесс схватывания экранов имеет наибольшую скорость пр молярном отношении $SiO_2 : K_2O$, равном 2,7.

---

* Подробная статья публикуется в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

Таким образом, в растворах силиката калия электростатические эффекты не имеют решающего влияния на адгезию люминофора к стеклу, которая определяется прежде всего степенью и условиями полимеризации кремнекислоты. Последние в значительной степени влияют на прочность экрана после сушки, так как в экране в результате усадки кремнегеля возникают натяжения, могущие привести к разрушению покрытия.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Б. М. ГУГЕЛЯ и И. С. ВЕКСЛЕР; Б. М. ГУГЕЛЯ и М. М. ШАПОЧНИК; Л. А. САМИНСКОГО

Т. В. Коровкина.— В каких условиях (температура, время прокалки, концентрация Ag и время охлаждения люминофора) Вы получали (Zn,Cd)S-Ag-люминофор, не изменяющийся при прогреве в воздухе и в вакууме. Снимались ли спектры его свечения до термической обработки и после нее?

Б. М. Гугель.— Я не говорил, что у нас получился такой люминофор, который не меняется при обработке его в вакууме. Я только указал, что следует в вакууме держать температуру не выше 430°. Уже при 450° происходят значительные изменения, а при более высокой температуре они еще больше. Мы обычно снимаем спектры в экране. Термическая обработка не меняет спектрального состава.

Е. И. Блажнова.— Что представляет собой люминофор К-11, каковы его максимум излучения и яркость?

Б. М. Гугель.— Люминофор К-11, как и К-10, активирован серебром. Он отличается способом получения. Там другой состав плавня и другой режим прокалки. Максимум излучения — 452 mμ. Светоотдача К-10—0,8 св W^{-1}, светоотдача К-11—1,5 св W^{-1}.

М. В. Григорьев.— Светоотдача 6 св W^{-1} указана в ТУ на трубку? Экраны из старой смеси сульфидной и сульфидно-селенидной давали практически 4,5—5 св W^{-1}.

Б. М. Гугель.— На трубку светоотдача не указывается. Указывается яркость экрана. Светоотдачу можно подсчитать. Ранее применявшиеся люминофоры имели светоотдачу порядка 3,5—4,5 св W^{-1}.

В больших трубках получается 3 св W^{-1} из-за поглощения в стекле. Яркость — 2,8 msb. Минимальная яркость, которую должен иметь экран,—3 msb. Старые люминофоры были немного ниже предела. Яркость эркана с новым люминофором дает несколько более 6 msb.

М. В. Григорьев.— Чем отличается К-49 (состав, технология) от прежней желтой компоненты?

Б. М. Гугель.— Он отличается несколько бóльшим содержанием кадмия.

З. И. Клабукова.— Почему Вы считаете, что в случае желтого (Zn,Cd)S-Ag-люминофора с мелким зерном поглощение излучения синей компоненты будет меньше, чем в случае люминофора с более крупным зерном?

Б. М. Гугель. — Я этого не считаю. Поглощение зависит главным образом от состава люминофора. Лучше получается только потому, что, когда мы имеем мелкий люминофор, мы можем хорошо осадить его на экран.

Д. М. Корф. — Какое свойство порошка люминофора могло бы в наибольшей степени характеризовать способность к нанесению (кроме испытания в изделиях)?

Л. А. Саминский.— Основной характеристикой этой способности люминофора является гранулометрический состав люминофора. В зависимости от способа нанесения требования к нему различны. Чем мельче порошок люминофора, тем он полезнее будет использован и тем лучше структура экрана.

Вопрос.— Какова Ваша оценка практической перспективности использования метода осаждения с Na_2S?

Л. А. Саминский.— Мне кажется, что этот метод перспективен при условии более длительного отмучивания люминофора в растворе.

В. П. Назарова.— Исследовали ли Вы влияние модуля калиевых стекол на пептизацию мелкозернистых люминофоров?

Л. А. Саминский.— По мере повышения модуля пептизация люминофора происходит при меньшей концентрации стекла в растворе. Но влияние модуля на закрепление экрана очень существенно.

В. П. Назарова.— От чего, по Вашему мнению, зависит нестандартность отдельных образцов люминофоров одной и той же марки при осаждении?

Л. А. Саминский.— У нас просто нестандартный раствор. Достаточно присутствия ничтожного загрязнения в этом растворе, например жиров, чтобы весь процесс осаждения изменился. При очень тщательном соблюдении чистоты, что вполне возможно в лабораторных условиях, можно получить значительно более стандартные условия.

А. В. Лавров.— Хочу несколько дополнить доклад Б. М. Гугеля по вопросу об однокомпонентных люминофорах для экранов приемных телевизионных трубок. Работа, проведенная в НИИ МРТП, показала, что при правильном выборе соединения фос-

фо́ра, вводимого в шихту, можно достигнуть удовлетворительной воспроизводимости однокомпонентного люминофора ZnS-AgP. Для такой цели наиболее пригодным оказался ортофосфат цинка, полученный из очищенных материалов. Плохая воспроизводимость образцов ZnS-Zn, P может быть обусловлена: 1) потерей избыточного цинка при восстановительной прокалке, 2) введением фосфо́ра в шихту в виде таких нестойких к нагреванию соединений, как двузамещенный фосфат аммония.

Что касается яркости однокомпонентного люминофора, то металлостеклянные трубки (типа 40ЛК1Б) с однокомпонентным люминофором ZnS-Ag,P дают ту же яркость, что и трубки с белой сульфидной смесью К-10+К-50. Этот люминофор выдержал испытание на срок службы в течение 500 час. Следует отметить равномерность цвета свечения однокомпонентного люминофора по экрану.

Таким образом, дальнейшая работа с однокомпонентным люминофором на основе ZnS-Ag,P или ZnS-Zn,P несомненно перспективна для производства телевизионных трубок.

Е. И. Блажнова. Имеющиеся у нас экспериментальные данные по ZnS.ZnSe-фосфо́рам находятся в существенном противоречии с данными, приводимыми по этой группе фосфо́ров Б. М. Гугелем.

Начиная с 1948 г., нами проводилось систематическое детальное исследование катодолюминесценции люминофоров ZnS.ZnSe; изучались спектры люминесценции, инерционность, характеристики яркости и светоотдачи, стойкость этих люминофоров в процессе температурной обработки на воздухе и в вакууме, воспроизводимость, долговечность. Опыты проведены на большом числе образцов. Сравнение характеристик люминофоров ZnS.ZnSe с характеристиками люминофоров ZnS.CdS показывает преимущество люминофоров ZnS.ZnSe.

Так, яркость экранов из люминофоров ZnS.ZnSe такая же или даже несколько выше яркости экранов из люминофоров ZnS.CdS, а устойчивость к прогреву в вакууме при 410—420° у селенидов даже выше; селениды допускают также сушку экранов при прогреве на воздухе.

Зависимости светоотдачи и яркости от тока у ZnS.ZnSe и у ZnS.CdS имеют одинаковый характер. Только, как правило, уровень яркости (и светоотдачи) у селенидов выше. Несмотря на падение светоотдачи с нарастанием плотности тока на экран, она остается достаточно высокой, причем резкое падение светоотдачи имеет место при плотности тока 0,3÷1 μA см$^{-2}$, в дальнейшем же светоотдача меняется очень мало. Так что и при плотности тока 2÷4 μA см$^{-2}$ экран из люминофора ZnS.ZnSe может быть использован. Преимущество силикатной смеси в данном случае заключается лишь в большей долговечности.

Таким образом, выводы, сделанные Б. М. Гугелем в отношении люминофоров ZnS.ZnSe, нам представляются не отражающими имеющих место экспериментальных фактов.

З. И. Клабукова.— Остановлюсь на трех вопросах: 1) о причинах, вызывающих изменение цвета свечения экрана при изменении плотности тока, 2) о перспективности использования однокомпонентных люминофоров, 3) о термической стойкости цинк-сульфид-селенидных люминофоров.

1. Изменение цвета свечения экрана при изменении плотности тока может быть вызвано несколькими причинами. В случае (Zn,Cd)S-Ag-люминофоров с высоким содержанием CdS изменение цветности объясняется в основном зависимостью спектра излучения от плотности тока. Так, например, при увеличении плотности тока в пределах 0÷10 μA см$^{-2}$ смещение полосы излучения в коротковолновую область спектра может оказаться настолько значительным, что вызовет заметное изменение цветности экрана даже в условиях минимального поглощения излучения синей компоненты желтым или красным люминофором.

2. Я не согласна с Б. М. Гугелем относительно бесперспективности использования для изготовления телевизионных трубок вообще всех однокомпонентных люминофоров, хотя бы потому, что они обладают очевидным преимуществом в отношении простоты изготовления экранов. Так, например, в нашей лаборатории разработаны два однокомпонентных люминофора: а) ZnS-P — для проекционной трубки черно-белого телевидения; б) ZnS-P,As — для приемной трубки цветного телевидения.

При испытании ZnS-P-люминофора в готовых металлизированных 4″ трубках (U_a= 20 kV) мы установили, что модуляционная кривая $B = f(I_a)$ для ZnS-P-люминофора лежит ниже, чем для белой сульфид-селенидной смеси, но выше, чем для белой сульфидной смеси. Срок службы трубки с ZnS-P-люминофором составляет более 600 час.

Разработка ZnS-P,As-люминофора еще не закончена. Пока можно сказать, что светоотдача его несколько ниже, чем у белой сульфидной смеси, а насыщение по току больше. Основным недостатком этого люминофора является плохая воспроизводимость. Необходимость прокалки в восстановительной атмосфере осложняет вопрос с воспроизводимостью еще более. Работу необходимо продолжать в направлении изыскания условий для проведения прокалки в обычной атмосфере, что значительно упростит технологию изготовления и улучшит воспроизводимость этих люминофоров.

3. Считаю нужным сказать несколько слов в защиту термической стойкости цинк-сульфид-селенидных фосфо́ров. Для изготовления экранов проекционных трубок (черно-белое телевидение; U_a= 60 kV) в нашей лаборатории была разработана белая

сульфид-селенидная смесь, состоящая из синего ZnS-Ag- и желтого ZnS.ZnSe-Ag-люминофоров. Испытания на стойкость цинк-сульфид-селенидной смеси к прогреву на воздухе (300°, 3 час) и в вакууме (450°, 4 час) показали, что по термической стойкости цинк-сульфид-селенидные люминофоры не уступают сульфидным; таким образом наши данные подтверждают результаты, полученные Е. И. Блажновой.

Д. А. Ш к л о в е р.— Относительно применения фосфатных люминофоров для люминесцентных ламп.

Те допуски, которые были установлены применительно к старым лампам, отнюдь не гарантируют того, что новые лампы того же цвета дадут то же качество передачи. Надо сравнивать лампы не только по интегральной проницаемости, но и по цветопередаче.

За границей все больше работают над люминесцентными лампами повышенного качества по цветности. Желательно, чтобы такие лампы появились и у нас.

Б. М. Г у г е л ь.— Несколько слов относительно однокомпонентных люминофоров. Хорошо иметь однокомпонентный люминофор, но, прежде чем его применять, надо быть полностью убежденным, что он действительно воспроизводим. Светоотдачу однокомпонентного люминофора надо сравнивать не со светоотдачей люминофора голубого свечения, а со светоотдачей смеси. Я думаю, что он этого сравнения не выдержит. Во всяком случае в этой области надо работать, а пока ставить вопрос об отказе от смеси сульфидов еще нельзя.

Мои данные о цинк-сульфид-селенидах мало расходятся с данными Е. М. Блажновой. В вакууме они более устойчивы, однако при нагреве в воздухе они менее устойчивы.

Нам придется (и мы сейчас этим занимаемся) в 1957 г. начать выпуск ламп де-люкс, и надо сейчас начать разрабатывать красный люминофор, который должен иметь стабильность, не уступающую галофосфатам. Сейчас такого люминофора, достаточно яркого и достаточно стабильного, пока еще нет. Несомненно, что скоро он появится, и тогда появятся лампы де-люкс. Может быть, придется заменить и галофосфаты. Кальциевые фосфаты с церием и марганцем — хорошие люминофоры, но мы их еще не научились делать.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

З. М. СВЕРДЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО УРАНОМ *

1. Сплавы фтористого натрия с ураном обладают характерными полосатыми спектрами люминесценции и размытыми спектрами поглощения.

2. Затухание люминесценции сплавов фтористого натрия с ураном происходит по сложному закону. В небольшом интервале времени затухание происходит по гиперболическому закону.

3. Спектр люминесценции сплавов фтористого натрия с ураном не остается постоянным на различных стадиях затухания свечения.

4. Интенсивность свечения сплавов фтористого натрия с ураном в широком интервале концентраций растет пропорционально содержанию урана (от $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}\%$).

При дальнейшем повышении концентрации урана в сплаве фтористого натрия интенсивность свечения падает в связи с образованием соединений урана, обладающих поглощением в видимой области спектра.

5. Примеси легких металлов (K, Ca, Mg, Al, V и др.) мало влияют на интенсивность люминесценции сплавов фтористого натрия с ураном. Примеси тяжелых металлов (Fe, Cu, Mn и др.) сильно ослабляют интенсивность люминесценции.

6. Специфические свойства люминесценции сплавов фтористого натрия с ураном позволили разработать простой метод количественного определения содержания урана в минералах, рудах и водах и широко применить этот метод в геологической практике.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ З. М. СВЕРДЛОВА

А. В. Москвин.— Почему у Вас упрощенная обработка пород — растворение не в царской водке, когда вы не извлекаете урана, а просто осаждаете карбонатом натрия, когда Вы не принимаете во внимание адсорбции урана?

Такая обработка обычно вызывает серьезные ошибки в определении. Имеют ли они у Вас постоянный характер или Вы строите градуировочные кривые с соответствующими поправками.

З. М. Свердлов.— Приведенная мною химическая обработка относится к простейшему случаю, когда удается перевести испытываемый объект в раствор. В том случае, когда царская водка не растворяет, добавляется плавиковая или серная кислота. Поскольку в мою задачу входило изложение основ этого метода, в химическую часть задачи я не вникал. Здесь довольно много анализов делалось химиками, которые в разных случаях разрабатывали разные методы обработки пород.

Г. Ф. Комовский.— Вы, вероятно, применяли оптическую методику для сравнения из-за того, что это сравнение просто сделать. Почему Вы не применили фотоумножителя и фотометра, чтобы определить интенсивность свечения?

З. М. Свердлов.— На первом этапе, когда нужно было разработать массовый метод для лабораторного анализа, мы прибегли к помощи простой оптической системы с применением метода визуальной фотометрии. Теперь у нас уже разработан новый прибор с применением фотоумножителя (фототок измеряется при помощи микроамперметра). Этот прибор будет демонстрироваться здесь на выставке.

* Подробная статья публикуется в «Оптике и спектроскопии», 3, *3* (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. Ф. КОМОВСКИЙ, В. С. НИКОЛЬСКИЙ и О. Н. ЛОЖНИКОВА

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

В последнее время в зарубежной литературе (Даниельс, Бойд и др. [1]) появился ряд работ, связанных с изучением термолюминесценции минералов как новой научной методики исследования минералов и горных пород. В связи с этим мы считаем не лишним информировать о ряде проведенных нами исследований в этой области.

Под именем термолюминесценции подразумевается непосредственное излучение световой радиации при нагревании исследуемого объекта (люминофора, минерала, горной породы и пр.) до температуры ниже температуры красного каления, т. е. до температуры не выше 300—400°. Это явление, таким образом, можно квалифицировать как температурное высвечивание люминесценции, хорошо изученное многими авторами на люминофорах, подвергнутых предварительному облучению какой-либо радиацией.

В отношении минералов, которые искусственно не подвергались облучению, необходимо предположить, что термолюминесценция этих минералов и образование в них запасенной световой суммы является следствием облучения их каким-либо радиоактивным источником радиации, находящимся или в самом минерале, или в окружающих минерал посторонних горных породах. Можно сказать, что все без исключения минералы и горные породы обладают природной радиоактивностью, выражающейся значением порядка $2 \cdot 10^{-12}$ Cu, а в некоторых случаях и бо́льшими цифрами, если в минерале содержатся такие радиоактивные элементы, как Ra, U, Th, K, Sm.

Радиоактивное α-, β-, γ-излучение, действующее на минерал в течение очень большого геологического периода, с момента образования минерала, способствует накоплению значительной световой суммы, которая при нагревании минерала может быть легко выделена.

Механизм накопления световой суммы в минералах под действием радиоактивных излучений можно объяснить, согласно зонной теории кристалла, образованием локальных уровней на разной глубине, в большинстве случаев так называемых F-центров, обычно ведущих к специфическому окрашиванию кристалла. Можно отметить несколько типов локальных уровней — это дефекты и вакантные места в кристаллической решетке, дефекты, являющиеся следствием теплового движения, и, наконец, искажения вследствие наличия посторонних ионные примесей и ионные дислокации или дырки, возникающие под действием радиоактивного излучения.

Часто локальными уровнями являются незаполненные места в узлах кристаллической решетки. Заполнение этого места электроном служит причиной образования F-центра. Наконец, наличие металлического атома в междоузлии также может быть причиной образования F-центра. Под влиянием нагревания электрон из F-центра переходит в зону проводимости и, рекомбинируя с центром люминесценции, вызывает термолюминесценцию объекта с излучением определенных длин волн. Локальные уровни находятся на разной глубине по отношению к зоне проводимости, и их переход в эту зону требует определенного нагревания объекта, почему характер всего излучения в течение нагревания изменяется.

После того как под влиянием длительного нагревания термолюминесценция минерала прекращается, во многих случаях ее можно снова вы-

звать, облучая минерал каким-либо световым или радиоактивным источником. Спектр термолюминесценции в видимой области зависит от химического состава кристалла и изменяется от присутствия загрязнений.

Необходимо отметить наличие явлений термолюминесценции у большинства имеющихся в природе минералов и горных пород. По работам Даниельса [1—2] можно считать, что по крайней мере 75% минералов и горных пород обладают способностью термолюминесцировать. Наиболее интенсивная термолюминесценция наблюдается у флюоритов, карбонатов, цирконов, полевых шпатов.

Те минералы, термолюминесценция которых не обнаруживается чувствительными приборами, можно сделать термолюминесцирующими, облучая их γ-лучами, рентгеновыми лучами или α- и β-излучениями. По-видимому, при этом участвуют те же локальные уровни, что и в необлученном кристалле, но число их под влиянием излучения увеличивается. Для изучения термолюминесценции и записи кривых необходимо применять приборы, чувствительные к весьма слабым импульсам света. Таким прибором является фотоэлектронный умножитель, при помощи которого можно уловить излучение, соответствующее нескольким десяткам фотонов.

В своей работе мы применяли ФЭУ-19 с торцовым входом для исследуемых лучей. Вся установка состояла из следующих деталей: металлической коробки, в которой помещалась миниатюрная керамиковая печь с нихромовой обмоткой. Печь нагревалась через регулируемый автотрансформатор. К печи прилегала алюминиевая пластинка с объектом. Здесь же находилась и медь-константановая термопара, соединенная с гальванометром. Температура повышалась приблизительно на 1° в секунду. Объект прикрывался диафрагмой с вырезанным окошком 10×10 мм. Вся эта коробка надевалась на светонепроницаемый кожух, где находился фотоумножитель, торец которого примыкал к теплозащитной изоляции со стеклянным окошком, помещенной между нагреваемым объектом и фотоумножителем. Фотоумножитель питался через двойной (феррорезонансный и с неоновыми лампочками) стабилизатор напряжения, дающий регулируемое напряжение до 5 kV.

Для регистрации тока фотоумножителя служил зеркальный гальванометр чувствительностью $1 \cdot 10^{-9}$ A, снабженный изменяемым шунтом. Запись велась на вращающемся барабане с фотобумагой световым пятном от зайчика гальванометра. Объект приготовлялся в виде порошка хорошо истертого минерала, смоченного слабым раствором жидкого стекла, и помещался в углубление алюминиевой пластинки.

Получаемые кривые температурных вспышек термолюминесценции и их затухания обычно представляют собой тройные и двойные пики разной высоты, характер которых различен для разных минералов и зависит от глубины залегания локальных уровней. Каждый пик соответствует определенному локальному уровню электронов.

Нами было получено большое число кривых термолюминесценции от кристаллического кальцита разных месторождений. Воспроизводимость кривых для одного и того же образца была достаточно удовлетворительной.

Саундерс [3] в своей работе по исследованию карбонатов полагает, что кривые термолюминесценции отражают состав и кристаллографическую историю известняков, т. е. их генезис, и дают некоторые указания относительно их возраста, что позволяет применить эту методику и в стратиграфических исследованиях.

Зарубежные авторы для усиления картины термолюминесценции применяли облучение минералов γ-лучами радиоактивного Co-60. Мы сочли более удобным и вполне достаточным облучение рентгеновыми лучами. Для этой цели использовалась рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом. Рентгеновская трубка БСВ-W при режиме 50 kV и 10 mA дает у самого выходного окошка 7000 r мин$^{-1}$, или приблизительно 100 r сек$^{-1}$.

По литературным данным [4] число квантов, соответствующее 1 r, рав-

о при указанном выше режиме приблизительно $26 \cdot 10^9$ см$^{-2}$ сек$^{-1}$. Таким образом, наша рентгеновская трубка давала приблизительно $3 \cdot 10^{12}$ квант сек$^{-1}$. -Излучение с энергией в 1,8 MeV дает всего $1{,}3 \cdot 10^9$ квант см$^{-2}$ сек$^{-1}$. аким образом, рентгеновы лучи дают значительно бо́льшую энергию. о тем же данным, 1 мг Ra дает всего 8,3 г час$^{-1}$, или $\sim 0{,}002$ г сек$^{-1}$.

По данным Даниэльса, 1 Cu Po дает α-излучение, которое в 1 сек квивалентно облучению минерала ураном в течение 1 миллиона лет. ожно думать, что облучение минерала даже 1 г сек$^{-1}$ эквивалентно чень длительному облучению каким-либо источником с радиоактивностью $1 \cdot 10^{-10}$ Cu.

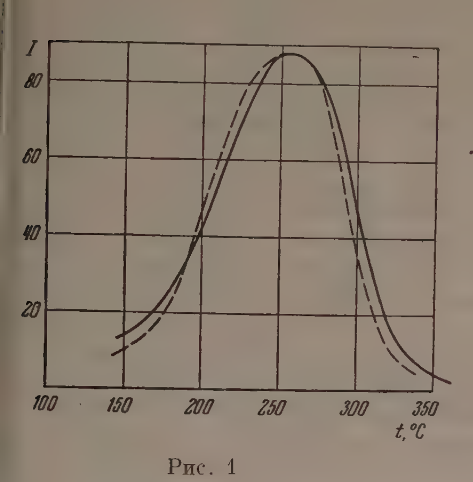


Рис. 1

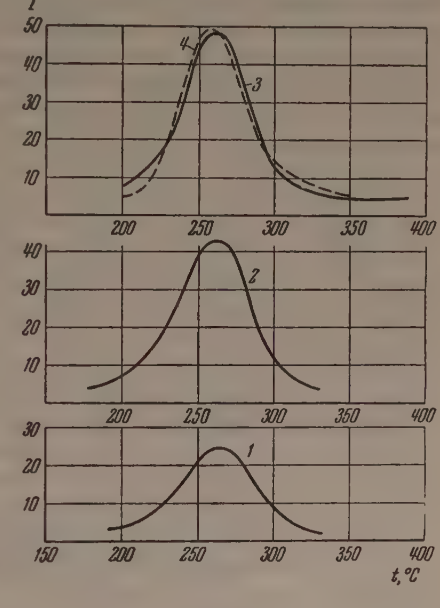


Рис. 2

Рис. 1. Кривые термолюминесценции образца желтого кальцита, облученного рентгеновыми лучами (40 kV, 10 mA) в течение 2 мин (сняты через 15 мин после облучения с одного образца)

Рис. 2. Кривые термолюминесценции образца красно-фиолетового кальцита, облученного рентгеновыми лучами (W-анод, 35 kV, 10 mA) в течение 2—6 мин (сняты через 15 мин после облучения): *1* — время облучения 2 мин, *2* — 4 мин, *3*, *4* — 6 мин

Мы приводим здесь кривые термолюминесценции двух прозрачных кальцитов, предварительно облученных рентгеновыми лучами (при одинаковом режиме рентгеновской трубки).

Рис. 1 показывает кривую термолюминесценции желтоокрашенного кальцита. Кривая снята дважды с одного и того же образца. Рис. 2 оказывает четыре кривых термолюминесценции кальцита красно-фиолетовой окраски. Здесь хорошо видно, что высота пиков зависит от ремени облучения рентгеновыми лучами. Если же сравнить высоту иков желтого и красно-фиолетового кальцитов (*1*), то можно убедиться, что пик красно-фиолетового кальцита приблизительно в 4 раза иже. Это показывает, что, по-видимому, красно-фиолетовый кальцит начительно моложе желтого. Этот вывод был подтвержден и геологами, нашедшими этот кальцит. Наконец, на рис. 3 и 4 мы приводим кривые термолюминесценции двух сходных окаменелостей из рода белемниов. Сравнение высоты пиков показывает, что подмосковный белемнит, ак называемый Belemnites absolutus значительно старее, именно относится к верхней юре, другой же, Belemnites lateralis (крымский), относится к меловому периоду (т. е. разница между ними более 60 млн. лет).

Очень многие минералы термолюминесцируют слабо, но есть и такие, которых эта способность развита значительно, как, например, флюорит,

циркон, топаз. Достаточно нагреть последние минералы до температуры выше 50°, чтобы уже визуально обнаружить термолюминесценцию. Спектр термолюминесценции зависит, по-видимому, от имеющихся в минералах активаторов. Как уже указывалось, интенсивность термолюминесценции можно усилить, если минерал облучать рентгеновыми лучами, γ-лучами, α- и β-частицами. При этом характер кривых несколько изменяется, некоторые пики значительно увеличиваются по сравнению с имеющимися у необлученных минералов. Минерал, который после длительного прогрева уже не дает термолюминесценции, может снова ее восстановить после облучения упомянутыми выше агентами.

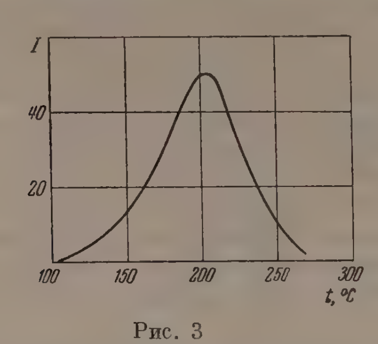


Рис. 3

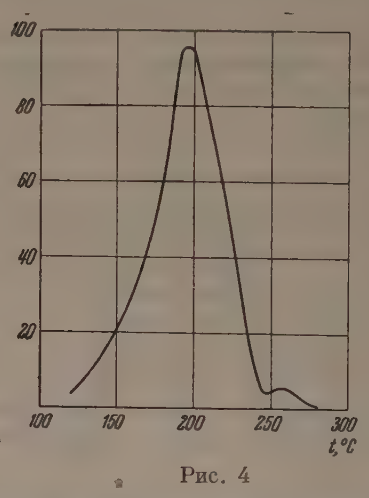


Рис. 4

Рис. 3. Кривые термолюминесценции исконаемой окаменелости Belemnites lateralis, облученной рентгеновыми лучами (W-анод, 30 kV, 10 mA) в течение 20 мин (расстояние от окошка 22 см)

Рис. 4. То же, что на рис. 3, но окаменелость вида Belemnites absolutus

Возникает вопрос, какое применение может найти термолюминесценция как новый метод исследования. Ответ на это дается в статье Даниельса и др. [1], где указывается, что термолюминесцентную методику можно применять: 1) при конструировании приборов для дозиметрии рентгеновых и γ-лучей, 2) при идентификации и контроле минералов, 3) при исследовании и приготовлении катализаторов (особенно из окиси алюминия), 4) при исследовании метамиктных минералов с частично разрушенной решеткой, 5) в стратиграфических исследованиях осадочных пород, 6) для определения возраста пород и минералов. Кроме того, как нами было установлено, эта методика может быть применена и к контролю обогатительных процессов в том случае, если в обогащаемом минеральном комплексе имеется один из минералов, значительно интенсивнее люминесцирующий, чем все остальные.

Гиредмет

Цитированная литература

1. Даниельс Ф., Бойд Ч., Саундерс Д., УФН, **51**, 271 (1953).
2. Daniels F., Boyd C. A., Saunders D. F., Science, **117**, 343 (1953).
3. Saunders D. F., Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **37**, 114 (1953).
4. Parks J., Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologist, **37**, 125 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. В. АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Слово «электролюминесценция» известно давно. В самом деле, почти в каждой книге по люминесценции приводилась классификация видов люминесценции по способу возбуждения и говорилось: электролюминесценция — свечение под действием электрического разряда. Но обычно при этом подразумевался газовый разряд.

Отдельные случаи свечения конденсированных веществ описывались тоже давно. Еще в 1898 г. Браун [1] изучал свечение электродов в гальванической ванне. В 1923 г. Лосевым [2] было обнаружено свечение кристаллов карборунда в месте контакта с острием при пропускании тока через контакт. Дестрио под руководством Мориса Кюри, начиная с 1936 г. [3], исследовал свечение конденсатора, в диэлектрике которого был помещен порошок кристаллофосфо́ра. На необходимость разобраться в этих вещах еще давно указывал С. И. Вавилов. Резкий перелом произошел в 1950 г., когда Пэйн, Магер и Джером опубликовали работу, в которой упоминалось об электролюминесцентной лампе. С этого момента началось бурное развитие изучения электролюминесценции, связанное также и с новыми возможными практическими ее применениями (усилители света и телевизионные экраны). Слово «электролюминесценция» стало применяться практически только к свечению твердых (иногда жидких) веществ.

Уже ряд международных конференций по люминесценции посвятили значительную часть своей программы рассмотрению явления электролюминесценции. Более 200 научных работ посвящено этому явлению.

В настоящее время еще недостаточно выяснен самый механизм электролюминесценции. Большинство исследований носит в основном описательный характер. Отметим одну особенность методического характера и одну — теоретического, отличающих наш первый дебют в этой области. Это — применение для исследований так называемых волн яркости люминесценции не только синусоидальных импульсов напряжений, но и трапециевидных. Последние имеют то преимущество, что дают возможность разделять влияние величины напряжения и влияние его производной по времени. При теоретическом же рассмотрении вопроса о действии уже возникших электронов и дырок учитывается качественное различие зависимости вероятности рекомбинации и вероятности захвата электронов (или дырок) от их энергии, которая периодически меняется с полем. Такая зависимость прямо следует из диффузионной теории затухания фосфоресценции. Это различие, может быть, проявляется более резко вследствие того, что разгоняемые полем медленные электроны, т. е. поляроны, могут стать электронами и обратно, а свойства электронов и поляронов сильно различаются (например, масса и длина свободного пробега и т. п.). В последующих трех докладах будут отражены как работы теоретического порядка, так и практические достижения, которые, как мне представляется, учитывая относительно малое время, протекшее с начала работы в этой области, могут служить гарантией, что при достаточном напряжении сил и внимания к этим работам, мы сможем выйти в первые ряды исследователей в этой области люминесценции.

Цитированная литература

1. Braun F., Ann. d. Phys., 65, 361 (1898).
2. Лосев О. В., Телеграфия и телефония, 18, 61 (1923).
3. Destriau G. J., J. Chim. phys., 33, 620 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Е. Е. БУККЕ, Л. А. ВИНОКУРОВ, В. Е. ОРАНОВСКИЙ, З. А. ТРАПЕЗНИКОВ и В. С. ТРОФИМОВ

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Электролюминесценция — относительно еще очень молодой, но бурно развивающийся раздел люминесценции.

В многочисленных статьях и сообщениях, появившихся за последние 2—3 года, описано множество различных явлений, которые прямо или косвенно могут быть отнесены к электролюминесценции. Имеется ряд противоречивых сообщений о результатах экспериментов, что, очевидно, связано со сложностью постановки в электролюминесценции «чистого» эксперимента. Предложено несколько различных схем возникновения электролюминесценции, с одинаковым примерно успехом поясняющих часть обнаруженных явлений.

Наши первые опыты относились к ознакомлению с явлением электролюминесценции, к выяснению его характерных особенностей и установлению тех основных вопросов, которые необходимо исследовать.

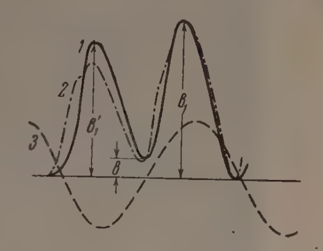
Многочисленные опыты с электролюминесцирующими конденсаторами различных конструкций показывают, что электролюминесценция наблюдается при средних напряженностях поля 10^4—10^5 V $см^{-1}$, а в отдельных случаях и при 10^3 V $см^{-1}$, в то время как ряд опубликованных теоретических расчетов показывает, что для возникновения электролюминесценции необходимы средние напряженности поля 10^6 —10^7 V $см^{-1}$ [1].

Расхождение между экспериментальными и теоретическими величинами напряженности может быть объяснено, если предположить, что внутри кристалла поле распределяется неравномерно, т. е. имеются области или слои с высокой концентрацией поля. Предложен ряд схем, по которым концентрация поля происходит внутри кристалла в областях соприкосновения его частей, имеющих разные физико-химические свойства. Рассмотрение действия таких областей привело нас к заключению, что для получения концентрации поля достаточно наличие поверхности, сквозь которую носители заряда одного знака могут проходить только в одном направлении. Такой поверхностью может являться также и граница кристалла с диэлектриком. Эта схема, как показывает расчет, не менее других пригодна для объяснения концентрации поля. Независимо от того, каким способом происходит концентрация поля, свечение, по-видимому, не должно возникнуть, если все приложенное напряжение будет меньше 4 V (ширина запретной зоны ZnS составляет 4 eV). При меньших разностях потенциала ни пробой, ни предпробойное состояние наступить не могут. Нами были проделаны опыты по определению минимального напряжения, при котором еще наблюдается свечение. Тонкий, тщательно приготовленный конденсатор начинает светиться уже при напряжении 8,5 V. Этот экспериментальный результат согласуется с расчетами многих авторов, в которых минимальное напряжение, приходящееся на один кристалл, определялось расчетным путем из результатов опытов с толстыми слоями.

В статье [2] авторы указывают, что им удалось наблюдать электролюминесценцию при напряжении около 10 V. Этот результат служит

ополнительным подтверждением того, что электролюминесценция не вляется следствием электрического разряда в пузырьках воздуха на оверхности кристалликов, так как для разряда в воздухе необходимо апряжение более 1000 V.

Волны яркости, полученные нами при приложении к конденсатору инусоидального напряжения, не отличаются по форме от полученных ругими авторами [2, 3]. Различные люминофоры и разные полосы одного



ис. 1. Волны яркости свечения при возбуждении инусоидальными импульсами напряжения: *1* — ZnS-Cu-осфóра, *2* — ZnS-Cu,Nd-фосфóра (зеленое свечение), *3* — синусоидальное напряжение

того же люминофора обраруживают некоторое различие в форме и поло-кении волн яркости (этот вопрос представляет предмет дальнейших ис-ледований).

Как видно из рис. 1, волны яркости для различных полупериодов озбуждения различны по высоте. Так как в литературе нет единого мне-ия о происхождении такой разноволновости [3], мы решили исследовать тот вопрос. Надо отметить, что асимметрия самого конденсатора и схемы ильно влияет на разноволновость и в отдельных случаях может быть ее ричиной. Тщательно устранив их, мы наблюдали разноволновость, ко-орую можно считать связанной с особенностями свечения люминофора.

Заметив, что разноволновость увеличивается при переходе к более ерому порошку и уменьшается при переходе к более рассеивающему иэлектрику, мы пришли к тому же мнению, что и в работе [2], а именно, что разноволновость связана с тем, что каждый кристаллик светится лавным образом со стороны, обращенной навстречу к одному из электро-ов. Так как исследования с синусоидальной формой приложенного на-ряжения не дают возможности изучить зависимость электролюминесцен-ии отдельно от величины поля и от скорости его нарастания, мы произ-ели опыты с трапециевидными импульсами (такая форма импульсов была редложена М. В. Фоком).

На рис. 2 для одного из люминофоров приведены осциллограммы волн ркости, полученных при возбуждении симметричными относительно уля напряжения импульсами. Как видно из рисунка, максимумы све-ения находятся в точках перехода поля от нарастания (или убывания) постоянному значению. При изменении как амплитуды, так и крутизны ронта положение максимумов не меняется. Одно из возможных объясне-ий полученных результатов сводится к следующему. Как было пока-ано в работе [4], эффективное сечение рекомбинации для тепловых элект-онов оказывается больше, чем для «высокоэнергетических»— оптиче-ких электронов. Кроме того, в работе [4] было показано, что отношение ероятности рекомбинации к вероятности захвата для оптических электро-ов значительно меньше, чем для тепловых. Так как электроны в электри-еском поле приобретают дополнительную энергию, их роль в кинетике вечения можно считать такой же, как и роль оптических электронов ри фотовозбуждении.

Исходя из этих соображений, появление волн яркости можно предста-ить следующим образом. При возрастании внешнего поля электроны, риобретая энергию, ионизуют центры свечения; при этом рекомбинация х с ионизованными центрами свечения имеет небольшую вероятность. При переходе внешнего поля к постоянному значению пространственный аряд в кристаллике компенсирует внешнее поле; энергия электронов умень-

шается и возрастает число рекомбинаций электронов с центрами, ч соответствует вспышке свечения. При переходе поля от постоянно значения к следующему за ним изменению поля электроны, образовавш поляризационный заряд, двигаясь в глубь кристалла, встречаются ионизованными центрами и дают небольшую вторичную вспышку свеч

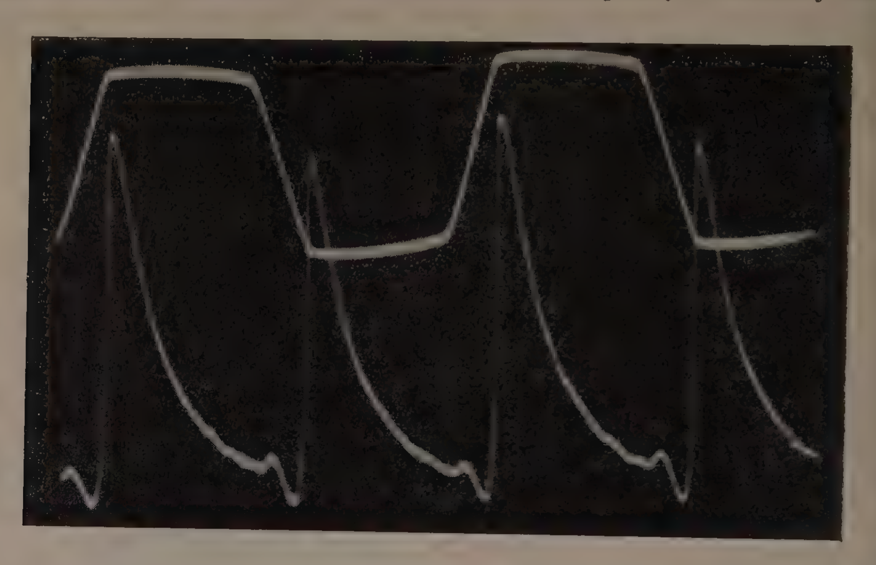


Рис. 2. Волны яркости свечения при возбуждении фосфóра трапецеидальными импульсами напряжения, симметричными относительно нуля

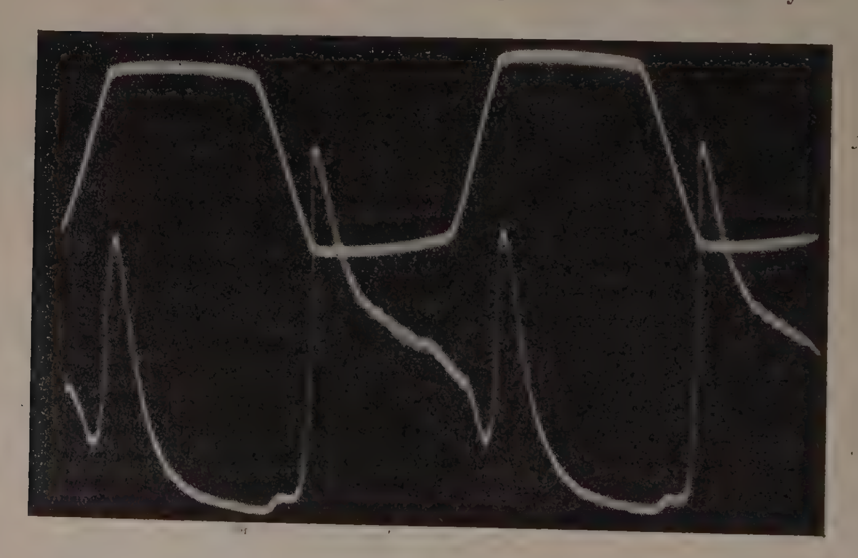


Рис. 3. Волны яркости свечения при возбуждении фосфóра положительными трапецеидальными импульсами напряжения, несимметричными относительно нуля

ния. Опыт с возбуждением импульсами напряжения, несимметричными относительно нуля, может помочь выяснению влияния электрической поляризации кристалла на электролюминесценцию. Исследование волн яркости с такими импульсами показало, что один из максимумов свечения уменьшается (рис. 3).

Различие в отношении эффективных сечений рекомбинации и захвата для электронов, разогнанных полем, и медленных электронов находит также подтверждение в опытах по одновременному возбуждению фосфóра

лектрическим полем и возбуждающим светом. Увеличение средней энергии электронов при действии поля должно привести к уменьшению эффективного сечения рекомбинации их с центрами свечения по сравнению с эффективным сечением захвата, благодаря чему запасенная в фосфо́ре световая сумма должна увеличиться.

Опыты по непосредственному сравнению светосуммы по затуханию при фотовозбуждении со светосуммой по затуханию при одновременном фото- и электровозбуждении (во время затухания поле выключено) не дали результатов. Светосуммы совпали в пределах ошибок измерений. Однако все же можно обнаружить небольшое увеличение запасаемой светосуммы под действием поля. Для этого нужно выключить поле до выключения возбуждающего света. При этом яркость свечения фосфо́ра увеличивается и некоторое время остается больше, чем стационарная яркость фосфо́ра без поля, а затем постепенно спадает до стационарной яркости. На рис. 4 приведен ход затухания люминофоров на этом опыте. Опыт показывает, что при действии поля фосфо́р запасает светосумму, приблизительно на 5 % бо́льшую.

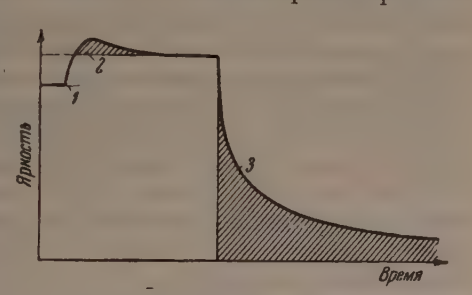


Рис. 4. Затухание люминофора: *1* — яркость свечения при фотовозбуждении и одновременном действии электрического поля, *2* — яркость при фотовозбуждении (после выключения поля), *3* — затухание

Для дальнейшего выяснения соотношения между фотолюминесценцией и электролюминесценцией мы подвергали электролюминесцирующий конденсатор, возбуждаемый одновременно электрическим полем и ультрафиолетовым излучением, также воздействию инфракрасных лучей. Опыт показал, что инфракрасное облучение действует только на фотовозбужденную долю свечения. Такое действие инфракрасного облучения может быть объяснено, исходя из одного из следующих предположений:

1) объем кристалла, в котором разыгрываются процессы, связанные с электролюминесценцией, значительно меньше, чем объем, связанный с фотолюминесценцией;

2) центры электролюминесценции построены иначе, чем центры фотолюминесценции.

Из второго предположения должна вытекать специфичность спектров электролюминесценции по сравнению со спектрами фотолюминесценции того же фосфо́ра. Это было опровергнуто сравнением спектров электро- и фотолюминесценции специально приготовленного (см. ниже) электролюминофора ZnS-Cu,Nd. Линейчатый спектр излучения Nd при фото- и электровозбуждении оказался одним и тем же. Следовательно, по крайней мере, в этом люминофоре электро- и фотолюминесценция происходят в центрах одного и того же строения. Объемы же, очевидно, различаются, что согласуется с представлением о необходимости концентрации электрического поля.

Настоящее исследование проводилось на электролюминофорах, полученных двумя различными способами.

1. В сульфид цинка в качестве активаторов вводились медь, алюминий и марганец (желто-оранжевые люминофоры) или медь и алюминий (голубые и зеленые люминофоры). В качестве плавня вводился хлористый аммоний. Добавлялась в небольших количествах окись цинка. Прокалка шихты проводилась в токе увлажненного сероводорода при 1150°.

2. В сульфид цинка в качестве активаторов вводились медь и свинец, в качестве плавней NaCl или $ZnCl_2$. Прокалка проводилась в токе азота при 900°. Добавление малых количеств окиси цинка не приводило в этом случае к повышению яркости. Введение же больших количеств окиси

(5—7 %$_{мол}$) приводило к получению электролюминофоров, которые при пр
ложении поля к конденсатору давали пробой по поверхности. Отмы
ка избытка окиси цинка уксусной кислотой уничтожала пробой, но
увеличивала яркости электролюминофора.

При изучении условий синтеза электролюминофоров нам удалось пол
чить электролюминофор ZnS-Cu при концентрации вводимой меди 10^{-6} г-ат
на моль ZnS. Такой электролюминофор получается, если прокали
ZnS, очищенный от окиси цинка с CuS в токе сухого азота без кислород
Электролюминофор имеет чрезвычайно слабую сероватую окраску
совершенно отчетливо видимую электролюминесценцию. Если же в ши
ту ввести плавень, то люминофор получается белого цвета и электролю
минесценции не наблюдается. Чтобы она появилась в этом случае, нео
ходимо увеличить количество меди. Это показывает, что для возникнов
ния явления электролюминесценции важно не введение активатора в бол
ших количествах, а образование фазы сернистой меди. Но ясно, что яркост
электролюминофора зависит также от количества центров свечения, а сл
довательно, и от количества меди, вошедшей внутрь кристалла. Поэтом
увеличение растворимости сульфида меди в сульфиде цинка при помощ
различных добавок при условии обязательного выделения сернистой мед
в виде отдельной фазы приводит к получению ярких электролюминофоров
И можно из этого сделать второй интересный вывод, а именно, что раство-
римость сульфида меди в сульфиде цинка очень мала: даже при введени
ее в количестве 10^{-6} г-атом моль$^{-1}$ часть ее остается в виде отдельной
фазы сернистой меди.

В связи с этими результатами возникает вопрос о природе центро
свечения, обусловливающих электролюминесценцию. По-видимому, есл
бы электролюминесцировал только поверхностный слой, то центры
электролюминесценции должны были бы находиться в иных энергети-
ческих условиях, чем центры фотолюминесценции, находящиеся внутр
кристалла.

Для решения этого вопроса существенную роль мог бы сыграть электро-
люминофор, активированный редкоземельным элементом, спектр свече-
ния которого имеет характерные линии. Как известно, соотношение меж-
ду интенсивностями линий в спектре редкоземельного элемента резк
меняется при изменении ближайшего окружения иона. Таким образом
редкоземельные ионы, находящиеся на поверхности и внутри кристалла
должны иметь разный спектр свечения. Нами был получен электролюми-
нофор ZnS-Cu,Nd. Электролюминесценция у него оранжево-желтог
цвета. Были сфотографированы спектры электролюминесценции и фото-
люминесценции. Они оказались полностью идентичными. Это показы-
вает, что ионы Nd^{3+} в том и другом случае находятся в одинаковых энерге-
тических условиях, поэтому нельзя считать, что электролюминесцирую
только центры, находящиеся на поверхности. Электролюминесценция
по-видимому, обусловлена в основном центрами, находящимися внутр
кристалла, вблизи мест, где образовалась сернистая медь в вид
отдельной фазы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Piper W. W., Williams F. E., Phys. Rev., 98, 1809 (1955).
2. Zahlm P., Diemer G., Klasens H. A., Phys. Res. Rep., 9, 81 (1954).
3. Destriau G., Ivey, Proc. IRE, 43, 1911 (1955).
4. Сюй Сюй-юн, ДАН СССР, 103, 585 (1955); 106, 818 (1956); Acta Physicochimica
12, 58 (1956).

О. Н. КАЗАНКИН, Ф. М. ПЕКЕРМАН и Л. Н. ПЕТОШИНА

ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРЫ НА ЦИНК-СУЛЬФИДНОЙ ОСНОВЕ

Введение

Цель настоящей работы — выяснение условий получения наиболее эффективных электролюминофоров. Этот вопрос имеет большое значение, так как низкая яркость электролюминофоров служит препятствием для их практического применения. Вместе с тем опубликованные экспериментальные данные по этому вопросу весьма незначительны по сравнению с многочисленной литературой по исследованию явлений электролюминесценции и ограничиваются главным образом работами Хомера и др. [1] и Фрёлиха [2].

На основании современных теоретических представлений [3—6] явления электролюминесценции разыгрываются в потенциальных барьерах, имеющих место на границах соприкосновения многокомпонентных систем, как внутри кристалла, так и на его поверхности. При этом предполагается, что электролюминесценция осуществляется благодаря соударениям электронов, поставляемых донорными уровнями, с центрами люминесценции.

Наиболее благоприятные условия для электролюминесценции создаются, по-видимому, при наиболее полной кристаллизации основы люминофора (так, по справедливому замечанию Кюри [3], не наблюдается электролюминесценция в люминофорах CaS-Bi со сравнительно плохо выкристаллизовавшимся основанием).

Далее, из целого ряда экспериментальных данных следует, что введение больших количеств активатора в ZnS-Cu-люминофоры приводит к образованию полупроводниковых слоев на поверхности ZnS [7].

На основании теоретических предпосылок [3] именно наличие этого слоя и может объяснить появление в полосе проводимости некоторого числа ускоряемых полем и возбуждающих активатор электронов.

Известно [7], что нанесение слоя $CuSO_4$ на ZnS даже без совместной прокалки приводит к появлению электролюминесценции. Наконец, добавление веществ, которые являются хорошими полупроводниками или могут образовывать соединения, являющиеся полупроводниками, в процессе прокалки люминофора также, по-видимому, способствует увеличению яркости электролюминесценции.

Наличие таких полупроводниковых слоев в электролюминофоре должно было неизбежно привести к особо сильной зависимости яркости электролюминесценции от атмосферы, в которой ведется прокалка люминофора. Поэтому мы прежде всего исследовали необходимое соотношение газов H_2S и HCl и влияние окислительной атмосферы в условиях прокалки электролюминофоров.

Приготовление люминофоров

Были приготовлены люминофоры на основе ZnS и ZnS.ZnSe с активаторами Cu и соактиваторами Al и Pb. Прокалка производилась в атмосфере H_2S и HCl с различными сочетаниями их по объему, а также с добавлениями паров H_2O для выяснения влияния окислительной атмосферы. Шихта люминофоров ZnS-Cu изготовлялась обычным мокрым способом и тщательно высушивалась, причем повторная сушка шихты производилась дополнительно перед прокалкой до полного удаления влаги. Частично для люминофоров с Pb пользовались сухим приготовлением шихты, когда ингредиенты вводились в ZnS в сухом виде.

Прокалка в атмосфере газов производилась в длинной кварцевой пробирке, закрытой резиновой пробкой, в которую входили трубки, подво-

дящие и отводящие газ. Перед прокалкой в течение 2 час производилась промывка шихты и кварцевой пробирки, в которую она закладывалась газом, в атмосфере которого предполагалось провести прокалку. После этого пробирка помещалась в печь, разогретую до 1100°, и шихту прокаливали в течение 30 мин. Охлаждение производилось при непрерывном пропускании струи газа, в атмосфере которого производилась прокалка.

Дозировка газов

Получение газов H_2S и HCl, очистка их и дозировка осуществлялись при помощи установки, показанной на рис. 1. Сероводород получался из сульфида натрия и серной кислоты, а хлористый водород — путем обезвоживания концентрированной HCl крепкой H_2SO_4. В колбы Бунзена *1* заливаются — в ветви получения H_2S — насыщенный раствор сульфида натрия, в ветви получения HCl — концентрированная соляная кислота; в капельные воронки над ними заливается серная кислота.

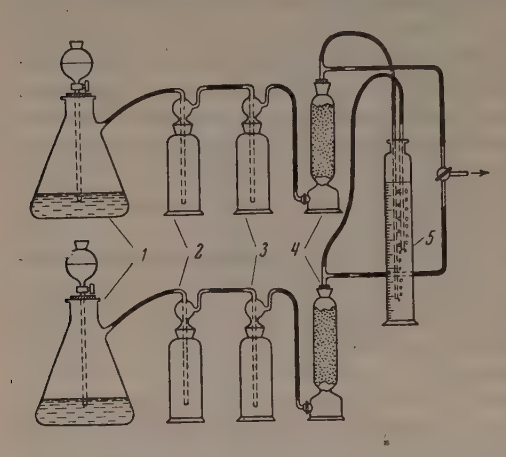


Рис. 1. Установка для получения, очистки и дозировки газов при прокалке шихты люминофоров в атмосфере газов: *1* — колбы Бунзена, *2*, *3* — дрексели, *4* — колонки Фрезениуса, *5* — моностат

Выделяющиеся газы поступают в дрексели *2*, *3*, где происходит отделение газа от брызг. Из дрекселей газ проходит через колонки Фрезениуса *4*, наполненные P_2O_5. Для поддержания постоянного тока газов используется моностат *5*. Через капилляры газы поступают к трехходовому крану. Переключая кран, можно пропускать тот или другой газ или их смесь.

Общее содержание водяных паров при пропускании газов через систему составляло не более 0,1%. Скорость пропускания газов через систему составляла около 100 мл мин$^{-1}$.

Влияние окислительной атмосферы исследовалось введением водяных паров во время прокалки люминофора; количество их регулировалось изменением температуры воды, через которую пропускался ток H_2S.

Измерение люминесцентных характеристик

Электролюминофоры исследовались в твердом диэлектрике, представлявшем собой смесь меламиноформальдегидной и резиловой смол, и в жидком диэлектрике — касторовом масле.

В первом случае некоторое определенное количество люминофора смешивали со смолой (разжижая суспензию добавлением бензола), наливали на проводящее стекло, служащее одним из электродов, и высушивали до образования твердой пленки. После этого путем распыления наносили пленку Al, служившую вторым электродом. Толщину пленки с люминофором можно было по желанию изменять в пределах 100÷60 μ.

Исследование люминесцентных характеристик в таких конденсаторах дает разброс данных, доходящий до 30%. Поэтому для точных измерений мы применяли конденсатор, одна из обкладок которого представляла собой алюминиевую пластину с наклеенной на ней рамкой из оргстекла толщиной ~ 0,2 мм. Люминофор смешивался с касторовым маслом и заливался в углубление, образованное рамкой, затем закрывался проводящим стеклом и подвергался испытаниям.

Произведенные в таком конденсаторе измерения воспроизводились с точностью до 10%. Конденсатор изготовлялся в виде насадки на щель монохроматора, при помощи которого измерялись спектры излучения люминофора.

Возбуждение электролюминофоров производилось при помощи генератора звуковой частоты в диапазоне частот 50÷20 000 Hz. Напряжение на выходе генератора усиливалось до 1000 V.

При возбуждении люминофоров прямоугольными импульсами мы использовали установку, собранную по схеме Шмидта с усилителем. Задающими импульсами в этой установке служили синусоидальные импульсы звукового генератора.

Экспериментальные результаты

Яркость электролюминесценции и спектры излучения

Яркость электролюминесценции образцов люминофоров ZnS-Cu и ZnS-Cu,Al, прокаленных в разных атмосферах, дана в табл. 1.

Таблица 1

Влияние атмосферы прокалки на относительную яркость электролюминофоров

Атмосфера прокалки	Относительная яркость, %	
	ZnS-Cu (Cu=0,2%)	ZnS-Cu,Al (Cu=0,20%, Al=0,05%)
H_2S	100	1200
80% H_2S+20% HCl	900	1260
60% H_2S+40% HCl	1190	2280
40% H_2S+60% HCl	1430	2385
20% H_2S+80% HCl	2300	—
HCl	770	645

В табл. 1 приведены данные для оптимальных концентраций активаторов и соактиватора (Al).

Из сравнения данных, относящихся к обеим системам, следует, что соотношение между концентрациями H_2S и HCl играет решающую роль для повышения яркости электролюминофоров.

Для системы ZnS-Cu увеличение количества HCl с 0 до 80% приводит к увеличению яркости в 23 раза. Одновременно наблюдается значительный рост кристаллов люминофора (табл. 2). Вместе с тем, отсутствие H_2S (прокалка в одном HCl) приводит к значительному снижению яркости.

Система ZnS-Cu,Al дает довольно яркие образцы электролюминофоров уже при прокалке в одном H_2S.

Наилучшие, однако, образцы получаются при дополнительном воздействии HCl.

Система ZnS-Cu, Al [2] обнаруживает увеличенную способность к перекристаллизации, аналогично системе ZnS.CdS, которая хорошо люминесцирует, будучи прокалена без плавня [8].

Из приведенных (табл. 1) данных следует, что, добавляя Al, мы только увеличиваем способность системы ZnS-Cu к рекристаллизации; яркость электролюминофоров ZnS-Cu, Al не превышает яркость системы ZnS-Cu, прокаленной в смеси газов 80% HCl + 20% H_2S.

Спектры излучения описанных систем люминофоров представлены на рис. 2.

Таблица 2

Гранулометрический состав электролюминофоров

Люминофор	Атмосфера прокалки	Гранулометрический состав порошка люминофора — процент частиц размером	
		⌀, μ	%
ZnS-Cu	H_2S	До 3	20
		» 7	70
		» 14	100
	H_2S+HCl	До 3	2
		» 7	7
		» 14	36
		» 30	100
	HCl	До 3	10
		» 7	50
		» 14	80
		» 20	100
ZnS-Cu,Al	H_2S	До 3	26
		» 7	74
		» 14	100
	H_2S+HCl	До 7	2
		» 14	40
		» 30	100
	HCl	До 3	14
		» 7	47
		» 14	85
		» 20	100

При прокалке ZnS-Cu в H_2S получаются люминофоры с ярко выраженной красной полосой [2]. Добавление HCl переводит максимум излучения в зеленую область.

Люминофоры ZnS-Cu,Al (Al = 0,05%) имеют максимум излучения в зеленой области спектра для оптимальных концентраций Cu (около 0,2%).

Известно, что первые электролюминофоры, изготовленные Дестрио, содержали довольно большое количество ZnO; в работе Цалма и др. [7] упоминается о благотворном действии окисления; Фрёлихом [2] получены результаты, свидетельствующие о благоприятном действии кислорода на электролюминесценцию системы ZnS-Cu,Al, прокаленной в одном H_2S.

Мы также исследовали влияние окислительной атмосферы путем пропускания определенного объема водяных паров при прокалке люминофоров в атмосфере газов H_2S и H_2S + HCl. Результаты даны в табл. 3—6.

Таким образом, добавлением паров H_2O до 3% можно значительно увеличить яркость люминофора ZnS-Cu при прокалке в H_2S. Добавление паров воды, как следует из рис. 3, *а*, снижает интенсивность красной полосы Cu и перемещает максимум излучения в сторону коротких длин волн.

При таких условиях прокалки можно получить довольно ярко люми-несцирующие синие люминофоры.

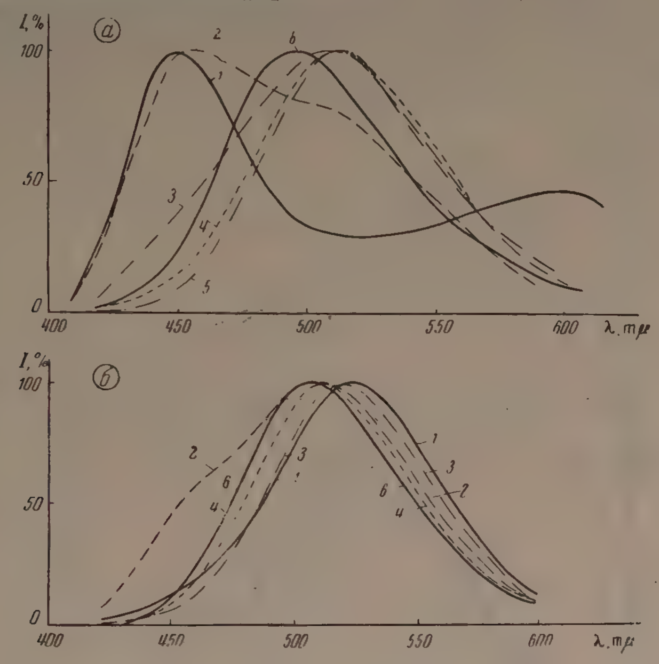


Рис. 2. Зависимость спектров люминесценции ZnS-Cu-люминофора (*а*) и ZnS-Cu,Al-люминофора (*б*), возбужденной генератором на частоте $\nu = 5$ kHz при напряжении $U = 400$ V, от атмосферы прокалки: *1* — 100% H_2S + 0% HCl; *2* — 20% HCl, *3* — 40% HCl, *4* — 60% HCl, *5* — 80% HCl, *6* — 0% H_2S + 100% HCl

Из табл. 4 также следует, что пары H_2O оказывают благоприятное влияние на яркость электролюминофоров при прокалке их в атмосфере H_2S + + HCl, причем увеличение количества паров до 3% приводит к резкому спаду яркости. На спектры излучения добавление паров H_2O в этом случае не оказывает особого влияния (рис. 3, *б*).

Таблица 3

Яркость люминофора ZnS-Cu, прокаленного в атмосфере H_2S с парами воды

Атмосфера прокалки	Относительная яркость, %
H_2S без паров H_2O	100
H_2S + 1% H_2O	192
H_2S + 3% H_2O	133
H_2S + 7% H_2O	94

Таблица 4

Яркость люминофора ZnS-Cu, прокаленного в атмосфере H_2S+HCl с парами воды

Атмосфера прокалки	Относительная яркость, %
H_2S + HCl без паров H_2O	100
(H_2S + HCl)+1% H_2O	158
(H_2S + HCl)+3% H_2O	13
(H_2S + HCl)+7% H_2O	1,5

Добавление паров H_2O к системе ZnS-Cu,Al приводит к результатам, указанным в табл. 5 и 6 и на рис. 4.

Добавление паров H_2O уменьшает яркость электролюминесценции; при этом в спектре излучения наблюдается увеличение интенсивности синей полосы. По-видимому, в этом случае образуется окись Al, и Al перестает участвовать в образовании люминофора.

Добавление паров H_2O к системе ZnS-Cu,Al, прокаленной в атмосфере $H_2S + HCl$ (табл. 6), также снижает яркость электролюминесценции по причине, указанной в предыдущем случае, но затем, при дальнейшем повышении количества паров H_2O, начинается подъем яркости электролюминесценции.

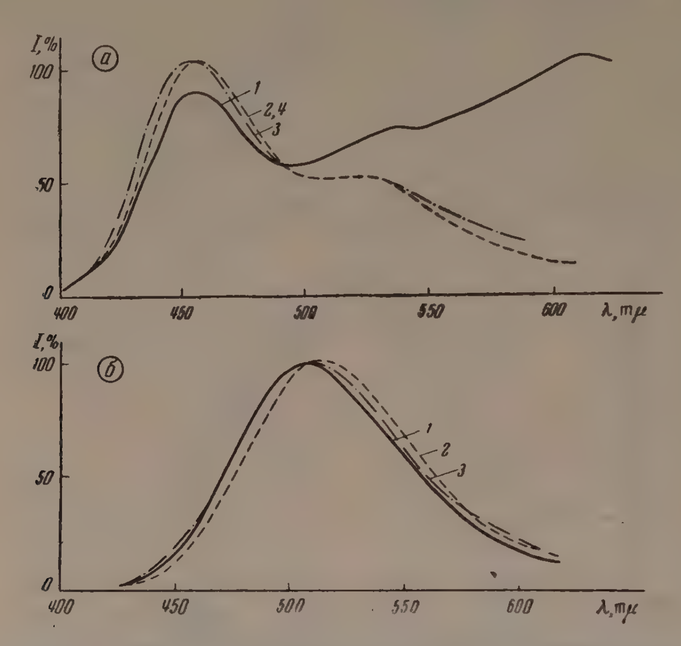


Рис. 3. Зависимость спектра люминесценции ZnS-Cu-люминофора, прокаленного в атмосфере H_2S (*а*) и в атмосфере 40% H_2S + 60% HCl (*б*), от содержания в атмосфере паров воды: *1* — без H_2O, *2* — 1% H_2O, *3* — 3% H_2O, *4* — 7% H_2O

Из приведенных данных следует, что создание благоприятных условий для образования дополнительных окислов (ZnO или Cu_2O) действительно повышает яркость электролюминофоров, причем это имеет место и в том случае, когда к системе ZnS-Cu не добавляется Al.

Таблица 5

Яркость люминофора ZnS-Cu,Al, прокаленного в атмосфере H_2S с парами воды

Атмосфера прокалки	Относительная яркость, %
H_2S без H_2O	100
H_2S + 1% H_2O	20
H_2S + 3% H_2O	28
H_2S + 7% H_2O	28

Таблица 6

Яркость люминофора Zn-S-Cu,Al, прокаленного в атмосфере H_2S+HCl, с добавкой паров воды

Атмосфера прокалки	Относительная яркость, %
H_2S + HCl без H_2O	100
H_2S + HCl + 1% H_2O	82
H_2S + HCl + 3% H_2O	107
H_2S + HCl + 7% H_2O	156

Гораздо более существенные результаты получаются при введении в систему ZnS-Cu селена и свинца. Добавление ZnSe к системе ZnS-Cu дает ряд ярких электролюминофоров с различным спектральным излучением, однако, как правило, обладающих яркостью, приблизительно в 4 раза меньшей, чем оптимальные образцы ZnS-Cu.

Значительного повышения яркости можно добиться, добавляя ZnSe к системам ZnS-Cu, содержащим свинец. В работе Хомера и др. [1] были описаны яркие электролюминофоры, полученные при добавлении свинца в систему ZnS-Cu.

Изготовленные нами люминофоры ZnS-Cu,Pb по рецептам, указанным в статье [1], были прокалены в атмосфере азота, на воздухе и в атмосфере $H_2S + HCl$.

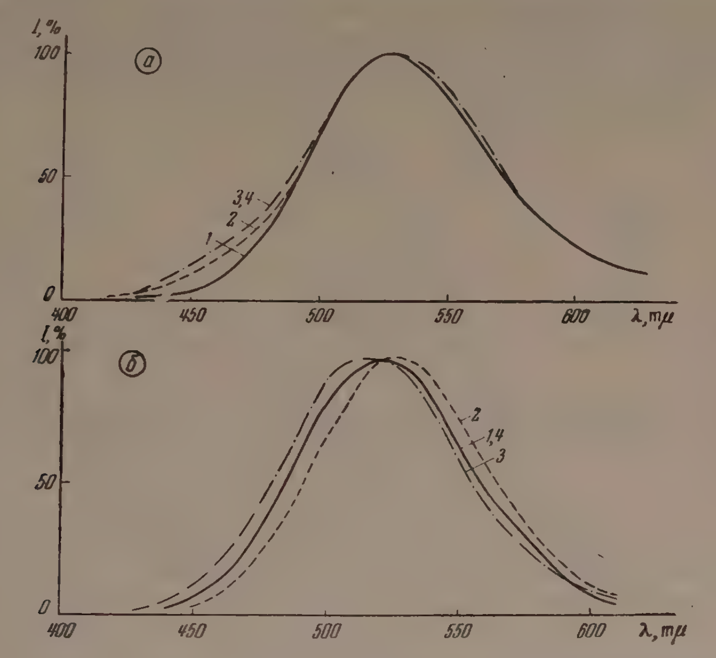


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для ZnS-Cu,Al-люминофора

Прокалка в азоте не дает никаких преимуществ по сравнению с прокалкой на воздухе, но прокалка в атмосфере $H_2S + HCl$ (табл. 7) повышает яркость приблизительно в 2,5 раза.

Таблица 7

Яркость люминофоров ZnS-Cu,Pb с добавкой Se и без нее, прокаленных в атмосфере $H_2S + HCl$

Люминофор	Атмосфера прокалки	Относительная яркость, %
ZnS-Cu,Pb	Воздух	100
ZnS-Cu,Pb	$H_2S + HCl$	250
ZnS-Cu,Pb + 20% Se	$H_2S + HCl$	590
ZnS-Cu,Pb + 50% Se	$H_2S + HCl$	340

Дальнейшее увеличение яркости, как следует из этой же таблицы, наблюдается при добавлении Se.

Истинное содержание свинца и селена в люминофоре, естественно, отличается от заложенного в шихту. Так, при прокалке в $H_2S + HCl$, согласно данным химического анализа, Pb остается приблизительно 1/10 часть, а Se — 1/5 часть от заложенного в шихту. Значительное увеличе-

ние яркости электролюминесценции при добавлении Se к люминофорам ZnS-Cu,Pb свидетельствует о том, что введение дополнительных полупроводников в данном случае способствует увеличению яркости электролюминесценции.

Зависимость яркости электролюминесценции от величины приложенного напряжения и частоты

На рис. 5 представлены кривые зависимости яркости электролюминесценции от приложенного напряжения для ZnS-Cu- и ZnS-Cu,Al-электролюминофоров, а на рис. 6 — для ZnS.ZnSe-Cu,Pb-электролюминофора ($\lambda_{макс} = 510$ mμ), приведенные к одному масштабу.

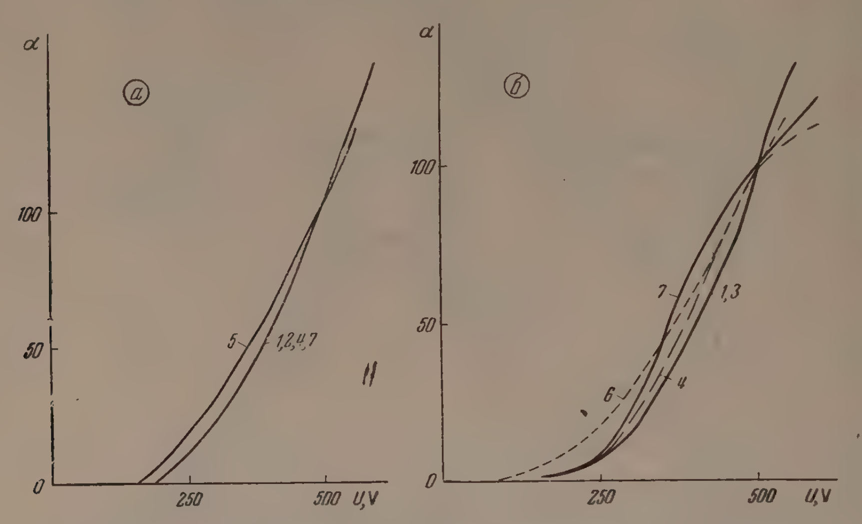


Рис. 5. Зависимость яркости: *а* — ZnS-Cu-люминофора и *б* — ZnS-Cu,Al-люминофора, возбужденных генератором на частоте $\nu = 5$ kHz, от приложенного напряжения и атмосферы прокалки: *1* — H_2S, *2* — $H_2S + 3\%\ H_2O$, *3* — $H_2S + 6\%\ H_2O$, *4* — $40\%\ H_2S + 60\%\ HCl$, *5* — $40\%\ H_2S + 60\%\ HCl + 3\%\ H_2O$, *6* — $40\%\ H_2S + 60\%\ HCl + 6\%\ H_2O$, *7* — HCl

Эта зависимость в указанном диапазоне напряжений хорошо подчиняется формуле Дестрио [9]:

$$B = f(E)\, e^{-b/E},$$

где B — яркость электролюминесценции, $f(E)$ — функция, пропорциональная числу ускоряемых электронов, $b = \frac{h\nu}{e\omega_m}$ (ω_m—длина свободного пробега).

С достаточной точностью зависимость $B(E)$ подчиняется приближенной формуле:

$$\lg B = \frac{a}{E},$$

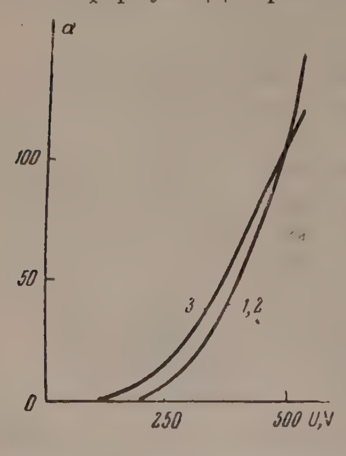


Рис. 6. Зависимость яркости ZnS-Cu,Pb-люминофора (*1*, *2*) и ZnS.ZnSe-Cu,Pb-люминофора (*3*), возбужденных генератором на частоте 5 kHz, от приложенного напряжения и атмосферы прокладки: *1* — воздух, *2*, *3* — $H_2S + HCl$

так как $f(E)$ изменяется гораздо медленнее при изменении напряжения, чем экспоненциальный член.

Как следует из кривых на рис. 7 и 8, яркость электролюминесценции указанных систем люминофоров возрастает при увеличении частоты,

ричем линейная зависимость имеет место только на ограниченном участке частот. В области около 5 kHz в некоторых случаях на кривых имеется максимум. Последнее было замечено также в работе Нудельмана [10].

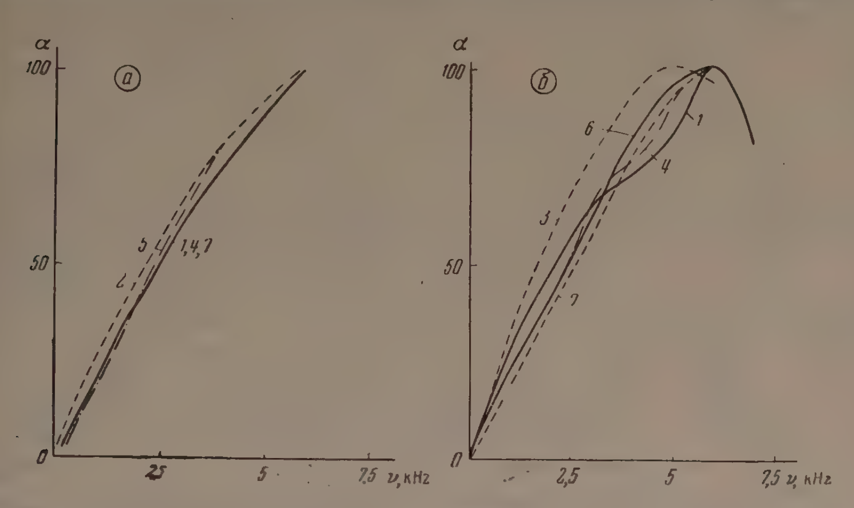


Рис. 7. Зависимость яркости ZnS-Cu- (*а*) и ZnS-Cu,Al- (*б*) люминофоров от частоты возбуждающего генератора и атмосферы прокалки. Обозначения кривых см. подпись к рис. 5

При изменении частоты резкое изменение спектра (рис. 9) наблюдается только для ZnS-Cu,Pb- и ZnS.ZnSe-Cu,Pb-люминофоров. Люминофоры ZnS-Cu и ZnS-Cu,Al при увеличении частоты в 10 раз дают смещение максимума ~5mμ.

Волны яркости

Известно [7, 9], что кривая изменения интенсивности электролюминесценции при переменном напряжении может состоять из двух максимумов в течение полупериода изменения напряжения: первый максимум находится либо в фазе, либо несколько сдвинут по фазе относительно приложенного напряжения, а второй максимум проявляется тогда, когда напряжение падает до нуля.

Целый ряд исследователей предполагает, что первый максимум получается за счет мгновенной рекомбинации электронов с ионизованными центрами, а второй за счет рекомбинации электронов, удаленных от центров.

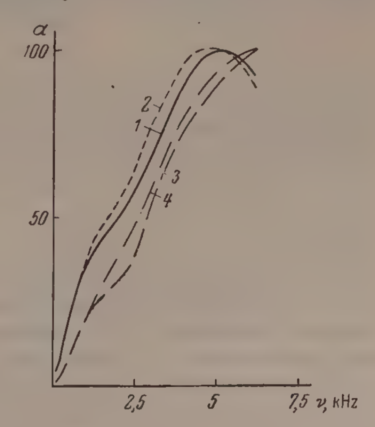


Рис. 8. Зависимость яркости электролюминофоров от частоты возбуждающего напряжения и атмосферы прокалки (*1* — воздух, *2*—*4* — H_2S + HCl): *1*—люминофор ZnS-Cu,Pb, *2*—ZnS-Cu,Pb, *3* — ZnS.ZnSe-Cu,Pb, *4* — ZnS.ZnSe-Cu

Следует ожидать, что соотношение амплитуд первого и второго максимума связано с изменением числа электронов, участвующих в процессе электролюминесценции [11], и, следовательно, волны яркости для электролюминофоров, приготовленных различными способами, должны изменяться.

Так как форма волн яркости зависит от напряжения и частоты [12], то исследования производились в одинаковых условиях, причем к электро-

люминесцентному конденсатору прикладывалось либо синусоидальн[illegible] напряжение, либо напряжение, имеющее форму прямоугольных импульсо[illegible]

На рис. 10 представлены волны яркости, снятые при возбуждении пр[illegible] моугольными импульсами люминофоров ZnS-Cu, прокаленных в разли[illegible]

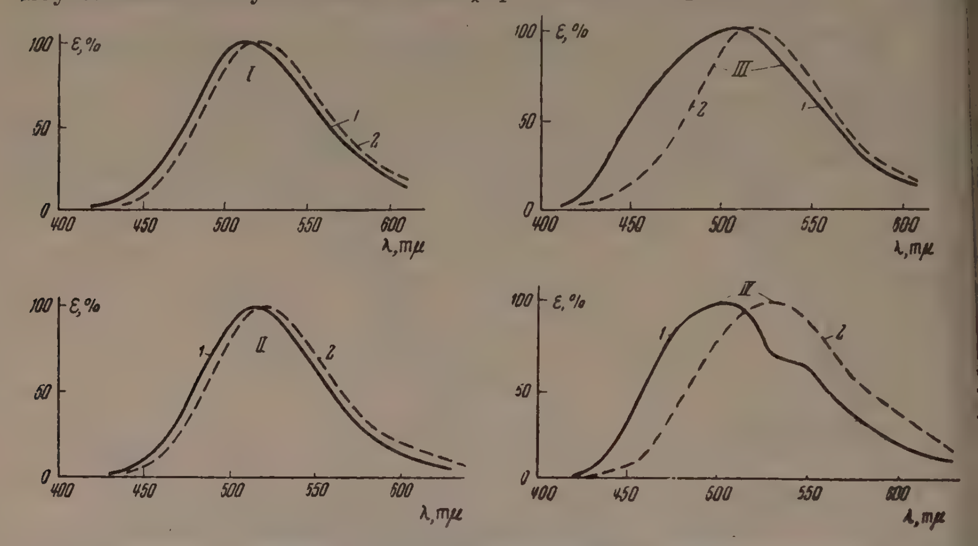
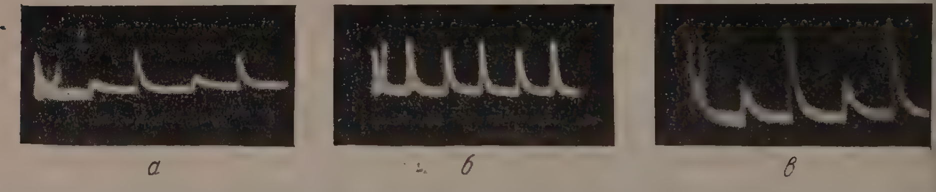


Рис. 9. Зависимость спектра излучения люминофоров от частоты генератора (*1*—ν= =5 kHz, *2* — ν = 5 kHz): *I* — люминофор ZnS-Cu, *II*—ZnS-Cu,Al, *III* — ZnS-Cu,Pb *IV* — ZnS.ZnSe-Cu,Pb



а *б* *в*

Рис. 10. Волны яркости излучения ZnS-Cu-люминофоров, возбуждаемых П-импуль сами с частотой 0,5 kHz, в зависимости от атмосферы прокалки: *а* — H_2S, *б* — 40% H_2S + 60% HCl, *в* — HCl

ных атмосферах. На приложенной фотограмме видно явное увеличени[illegible] отношения амплитуды второго максимума к амплитуде первого п[illegible] мере приближения к образцу с оптимальной яркостью.

Заключение

1. Проведенное нами систематическое исследование влияния атмосфе[illegible] ры прокалки на электролюминесцентные свойства цинк-сульфидных люми[illegible] нофоров показало, что наиболее благоприятные условия создаются в слу[illegible] чае определенного соотношения между объемами газов H_2S и HCl.

2. Система ZnS-Cu,Al позволяет получить достаточно яркие образц[illegible] электролюминофоров при прокалке в атмосфере одного сероводород[illegible] правда, уступающие по яркости электролюминесценции образцам, пр[illegible] каленным в атмосфере H_2S + HCl.

3. Наличие условий, способствующих окислению, повышает яркост[illegible] электролюминесценции, если кислородсодержащие соединения входя[illegible] в шихту в определенных и весьма малых количествах. Образование в эти[illegible] условиях ZnO и Cu_2O — хороших полупроводников — подтверждает, чт[illegible] для получения эффективных электролюминофоров необходимо иметь си стему из нескольких компонентов, являющихся полупроводниками.

По-видимому, этим же можно объяснить и значительное повышение [я]ркости электролюминофоров при добавлении к ZnS-Cu,Pb-люминофорам [Z]nSe.

Государственный институт
прикладной химии

Цитированная литература

1. Homer H. H., Rulon R. M., Butler K. H., J. Electrochem. Soc., 100, 566 (1953).
2. Frölich H. C., J. Electrochem. Soc., 100, 280 (1953).
3. Curie D., J. Prysique et Radium, 14, 510 (1953).
4. Piper W. W., Williams F. F., Phys. Rev., 81, 151 (1952); British J. Appl. Phys., Suppl., 4, 39 (1955).
5. Frankl D. R., Phys. Rev., 100, 1104 (1955).
6. Watson W. R., Dropkin J. J., Halpin A. T., Phys. Rev., 94, 477 (A) (1954).
7. Zalm P., Diemer G., Klasens H. A., Philips Res. Reports, 9, 81 (1954).
8. Бундель А. А., Диссертация.— МГУ, 1956.
9. Destriau G., Phil. Mag., 38, 700 (1947).
10. Nudelmann S., Matossi F., J. Electrochem. Soc., 103, 1, 34 (1956).
11. Destriau G., Mattler J., J. Physique et Radium, 1, 227 (1945).
12. Destriau G., British J. Appl. Phys., Suppl., 4, 49 (1955).

И. Н. ОРЛОВ

ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Многочисленные работы по изучению электролюминесценции поликри[с]таллических фосфóров, опубликованные за последние 5—6 лет в иност[р]анной литературе, в основном касаются свойств особым образом приго[т]овленных цинк-сульфидных люминофоров, активированных медью.

Главная особенность электролюминофоров этого класса состоит в том, [ч]то медь вводится в шихту в таких количествах, которые значительно превы[ш]ают содержание ее в люминофорах ZnS-Cu, предназначенных для возбуж[д]ения ультрафиолетовыми или катодными лучами. Введение больших ко[л]ичеств меди оказалось необходимым и в том случае, если полоса излуче[н]ия создается в сульфиде цинка не самой медью, а другими активаторами, [т]. е. медь оказывает «сенсибилизирующее» действие на электролюминесцен[ц]ию цинк-сульфидных люминофоров с различными активаторами [1].

В литературе опубликовано несколько работ, касающихся деталей [п]риготовления электролюминесцирующего сульфида цинка с гексаго[н]альной структурой [1,2]. Эти электролюминофоры, судя по литера[т]урным данным, уступают по эффективности цинк-сульфидным элек[т]ролюминофорам с кубической структурой, способ приготовления ко[т]орых описан в работе [3]. Особенности синтеза электролюминофоров с ку[б]ической решеткой состоят в следующем: кроме основных активаторов [(]медь или марганец), в шихту вводятся соединения свинца и окись цинка; [п]рокалка шихты ведется при температуре $750 \div 1050°$ в атмосфере азота. [Д]обавка свинца (до $4 \cdot 10^{-3}$ г г$^{-1}$ ZnS) способствовала получению наиболее [я]рких электролюминофоров. Окись цинка (до 4%) была необходима для [п]олучения равномерного свечения продуктов. Избыток окиси цинка после [п]рокалки удалялся из порошков промывкой их в горячих растворах ук[с]усной кислоты. Содержанием основных активаторов регулировался цвет [и]злучения готовых люминофоров: «синие» электролюминофоры содержали $(2 \div 4) \cdot 10^{-4}$ г Cu г$^{-1}$ZnS, «зеленые» — $2{,}5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ г Cu г$^{-1}$ZnS, «жел[т]ые» — до $1 \cdot 10^{-3}$ г Cu г$^{-1}$ZnS и до $3 \cdot 10^{-3}$ г Mn г$^{-1}$ZnS. В качестве плавня

обычно использовался $ZnCl_2$ (около 3%). Такие электролюминофоры, по литературным данным, имеют светоотдачу до 5 lm W^{-1} и являются, по-видимому, наиболее эффективными. Они нашли практическое применение в производстве электролюминесцентных ламп.

Настоящая работа была поставлена с целью разработки лабораторной технологии синтеза цинк-сульфидных электролюминофоров. В дальнейшем предполагается выяснить возможность создания электролюминесцирующих экранов для различных целей (источники света малых яркостей, телевизионные и некоторые специальные экраны).

Основным объектом изучения были цинк-сульфидные электролюминофоры ZnS-Cu,Pb и ZnS-Cu,Mn,Pb с кубической решеткой.

Шихта готовилась тщательным перемешиванием компонентов (ZnS, CuO, $2PbCO_3.Pb(OH)_2$, $ZnCl_2$, ZnO, $MnCl_2.4H_2O$) без добавления воды. Прокалка шихты проводилась в кварцевой трубе, помещенной в трубчатую электропечь. Кварцевые тигли, емкостью около 70 г шихты, без крышек помещались внутрь кварцевой трубы, в которой создавался непрерывный ток азота, очищенного от кислорода.

Прокаленные порошки подвергались промывке в горячем 10%-ном растворе уксусной кислоты, затем в горячей дистиллированной воде сушились при температуре 120÷130° и после сортировки при возбуждении ультрафиолетовыми лучами (3650 Å) использовались для приготовления суспензии в изоляционном лаке.

Спектры излучения электролюминофоров снимались при помощи фотоумножителя ВЭИ через универсальный монохроматор УМ-2. Система мононохроматор—фотоумножитель — зеркальный гальванометр градуировалась по эталонной лампе ВНИИМ с цветной температурой 2500° К.

Яркость свечения электролюминесцирующих конденсаторов измерялась универсальным фотоколориметром УФК-1 ВЭИ.

Электролюминесцирующие конденсаторы

Для изучения электролюминесценции синтезированных фосфо́ров изготовлялись специальные конденсаторы, у которых один из электродов был прозрачен. Обычно в качестве прозрачного электрода использовалась стеклянная пластина с напыленным слоем полупроводниковой двуокиси олова. Слои двуокиси олова на стекле имеют, как известно [4], удельное сопротивление 10^{-3}÷$3\,\Omega\,cm^{-1}$ при прозрачности 80—90%. Эти слои химически стойки (не разрушаются кипящей азотной кислотой и другими кислотами, медленно стравливаются плавиковой кислотой), механически прочны и выдерживают нагревание на воздухе до 450—500°. Слои SnO_2 готовились нами помещением горячих (450°) стекол в поток продуктов термического разложения соли $SnCl_2.2H_2O$, смешанных с воздухом.

В случае конденсаторов большой площади применение прозрачных электродов из SnO_2 невыгодно вследствие довольно значительного падения напряжения на самом проводящем слое. Кроме того, трудно получить слои с одинаковой проводимостью на всей площади.

Поэтому в качестве прозрачных электродов были опробованы также металлические сетки (из латуни или фосфористой бронзы). Применение специальных металлических сеток, значительно упрощающее приготовление обычных электролюминесцентных ламп, по-видимому, окажется необходимым в случае многоэлементных конденсаторов для безвакуумных телевизионных и специальных экранов.

Вторым электродом конденсатора обычно служил тонкий слой напыленного в вакууме алюминия, покрытый снаружи слоем лака, защищающим алюминий от окисления.

Между электродами имелся слой диэлектрика с распределенным в нем порошком люминофора. В качестве диэлектрического материала обычно использовалась смесь меламиноформальдегидной и алкидной резиловой

мол. Лаки К-421-02 и № 90, изготовляемые химической промышленностью а основе этих смол, очень удобны для приготовления суспензии электро-юминофоров и дают эластичную, прочную и сравнительно влагостойкую ленку при высушивании (100—110°). Пленки толщиной около 100 μ прорачны и выдерживают без пробоя напряжение около 1500 V (эффективных). 3 люминесцирующих слоях (люминофор + диэлектрик) обычно содержалось по весу около 30% люминофора — меньшее заполнение диэлектрика люминофором снижало яркость свечения, а большее — приводило к так называемым «самозалечивающимся» пробоям слоя по мостикам из астиц люминофора, образующих несветящиеся точки в слое, и уменьшало опротивление слоя.

На рис. 1 схематично изображены различные конструкции электролюминесцирующих конденсаторов, изготовленных в лаборатории в 1955 г.

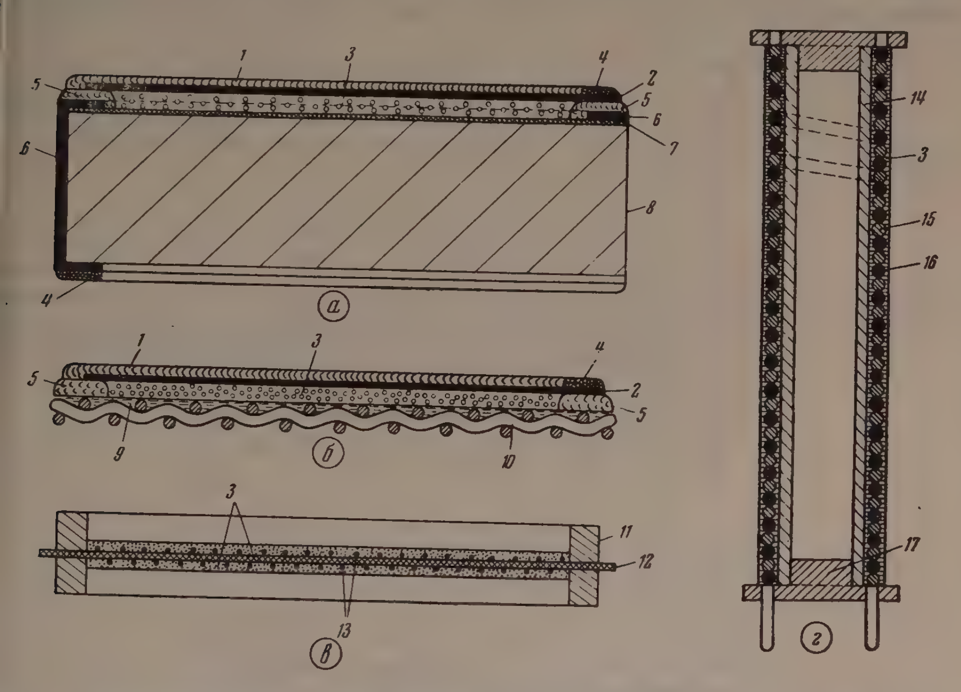


Рис. 1. Электролюминесцирующие конденсаторы (схематично): *а* — на стекле, *б* — а металлической сетке, *в* — с двумя прозрачными электродами, *г* — проволочные на теклянной трубке; *1* — защитная лаковая пленка, *2* — слой алюминия, *3* — слой юминофора, распределенного в диэлектрике, *4*— контакт из бронзовой пудры, *5* — амка из чистого диэлектрика, *6* — аквадаг, *7* — прозрачный проводящий слой, — стекло, *9* — пленка диэлектрика, *10* — металлическая сетка, *11* — металличекая рамка, *12* — слюда, *13* — металлические нити, *14* — стеклянная трубка, *15* — эмалированный провод I, *16* — эмалированный провод II, *17* — цоколь

Электролюминофоры ZnS-Cu,Pb и ZnS-Cu,Mn,Pb

Спектр люминесценции фосфóров ZnS-Cu,Pb состоит из двух полос: еленой с максимумом около 520 mμ и синей с максимумом около 460 mμ. Сотношение интенсивностей этих полос в спектре излучения зависит не олько от содержания меди в шихте, но также и от содержания свинца, емпературы и атмосферы прокалки шихты, содержания и природы плавей. Кроме того, это соотношение зависит от частоты переменного поля, озбуждающего электролюминофор.

Наиболее яркие электролюминофоры указанного выше состава полуаются при введении в шихту около $8 \cdot 10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ ZnS, 3% $ZnCl_2$ и

4,2% ZnO, причем прокалка должна проводиться в атмосфере азота пр температуре 800÷900°. Если сохранять эти условия постоянными и изме нять только количество меди в шихте, то ниже некоторого «порогового значения концентрации меди электролюминесценция очень слаба, приче в основном проявляется синяя полоса излучения. Наиболее яркие «си ние» электролюминофоры получаются при содержании меди в шихт около $3 \cdot 10^{-4}$ г $г^{-1}$ ZnS. Однако в таких люминофорах и зеленая полос уже достаточно развита, что можно заметить по изменению цвета излу чения с изменением частоты возбуждающего электрического поля. Посте пенное увеличение концентрации меди приводит к увеличению доли зе леной полосы по сравнению с синей. Наиболее яркие «зеленые» электро люминофоры получаются при содержании меди в шихте около $(1—2) \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS. Эти фосфо́ры также меняют цвет излучения с изменени ем частоты переменного поля. Такого изменения не наблюдается при содер жании меди в шихте $5 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS и больше, но яркость этих «зеленых»

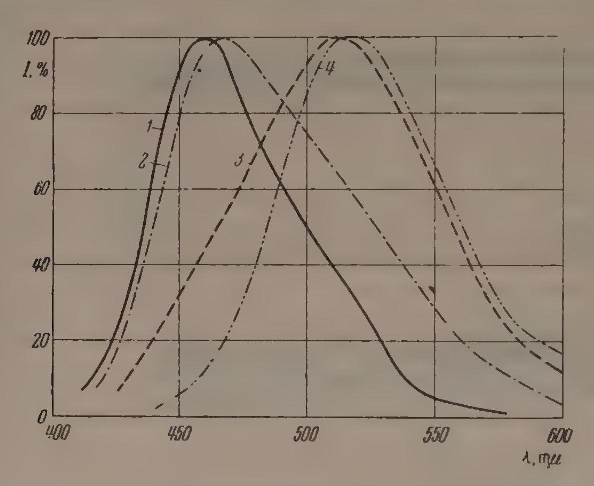


Рис. 2. Зависимость спектра излучения электролюминофора ZnS-Cu,Pb от содержания меди в шихте (состав шихты: 100% ZnS + 3% $ZnCl_2$ + + 4,2% ZnO + $8 \cdot 10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ ZnS + Cu): *1* — $3 \cdot 10^{-4}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS, *2* — $2 \cdot 7\ 10^{-4}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS, *3* — $2 \cdot 10^{-3}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS, *4* — $5 \cdot 10^{-3}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS. Спектры сняты при возбуждении люминофоров переменным полем с частотой 5000 Hz и эффективным напряжением 750 V

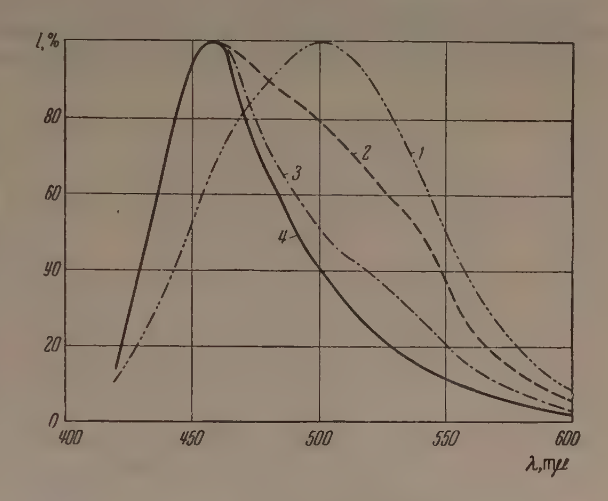
электролюминофоров мала, причем связано такое падение яркости, по видимому, не столько с известным явлением концентрационного тушения сколько с резким возрастанием проводимости зерен люминофора — кон денсаторы с такими люминофорами заметно нагреваются при работе чаще пробиваются даже при не очень высоких напряженностях поля Изменение спектра излучения фосфо́ра ZnS-Cu,Pb в зависимости от кон центрации меди в шихте приведено на рис. 2.

Изменение содержания свинца в шихте, при прочих равных условиях действует на спектр излучения фосфо́ра ZnS-Cu,Pb противоположн изменению содержания меди: малые добавки свинца способствуют проя лению зеленой полосы излучения, доля которой уменьшается с увеличе нием содержания свинца.

На рис. 3 показано действие добавки свинца на спектр излучения фосфо ра, содержащего $3 \cdot 10^{-4}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS. До концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$Zn в излучении преобладает зеленая полоса меди, причем яркост электролюминофоров очень мала. Увеличение содержания свинца д $9 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS вместе с постепенным возрастанием яркости свечени

риводит к тушению зеленой и разгоранию синей полосы. Дальнейшее овышение содержания свинца резко снижает яркость свечения электро-юминофора без заметного изменения спектра его излучения.

Таким образом, если считать синюю полосу излучения в ZnS-Cu-осфорах связанной с распадом их на две фазы и приписывать, следова-



ис. 3. Зависимость спектра злучения электролюминофора nS-Cu(Pb) от содержания винца в шихте (состав шихты: 00 % ZnS + 3 % $ZnCl_2$ + 4,2 % nO + $3 \cdot 10^{-4}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS+Pb): — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ ZnS, 2 — ,$5 \cdot 10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ ZnS, 3 — $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ Pb $г^{-1}$ ZnS, 4 — $8{,}5 \cdot 10^{-3}$ г Pb $^{-1}$ ZnS. Спектры сняты при озбуждении люминофоров пе-еменным полем с частотой 850 Hz и эффективным напряжением 450 V

ельно, эту полосу безактиваторному ZnS, роль свинца можно охаракте-изовать как роль регулятора количества меди, действительно вступаю-щего в решетку сульфида цинка и активирующего ее. Как увидим даль-пе, это действие характерно не только для свинца.

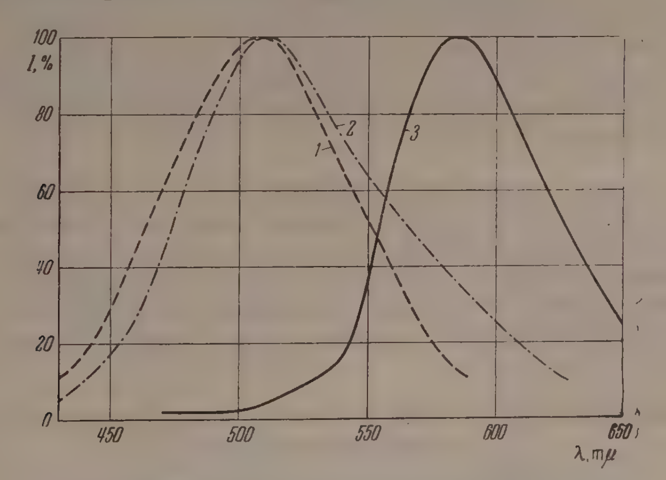


Рис. 4. Зависимость спектра излучения электролюминофора ZnS-Cu, Mn, Pb от содержания марганца в шихте (состав шихты: 100% ZnS + 3% $ZnCl_2$ + 4,2% ZnO + + $1 \cdot 10^{-3}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS + $9 \cdot 10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ ZnS + Mn): 1 — $(1 \div 9) \cdot 10^{-4}$ г Mn $г^{-1}$ ZnS, 2 — $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ г Mn $г^{-1}$ ZnS; 3 — $3 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$ г Mn $г^{-1}$ ZnS. Спектры сняты при возбуждении люминофоров переменным полем с частотой 1850 Hz и эффективным напряжением 450 V

Фосфóры состава ZnS-Mn не дают электролюминесценции. Если же вместе с марганцем вводить в ZnS еще и медь, то можно получить ряд электролюминофоров, цвет свечения которых зависит как от концентрации меди, так и от концентрации марганца. На рис. 4 приведены спектры излучения фосфóров ZnS-Cu, Mn, Pb с различным содержанием марганца и постоянным содержанием меди ($1 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS) и свинца

($9\cdot10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS). В интервале концентраций марганца $(2 \div 3)\cdot10^{-3}$ г $г^{-1}$ Zn происходит резкое изменение спектра излучения: зеленая полоса меди гаснет и остается только полоса марганца с максимумом около 585 mμ. Дальнейшее увеличение содержания марганца не изменяет спектра излучения люминофоров, но приводит к падению яркости свечения. Следует отметить, что в образцах ZnS-Cu,Mn, Pb-фосфóров с содержанием марганца $3\cdot10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS (зеленая полоса меди целиком погашена) увеличение содержания меди выше $1\cdot10^{-3}$ г $г^{-1}$ (оптимальное содержание меди для

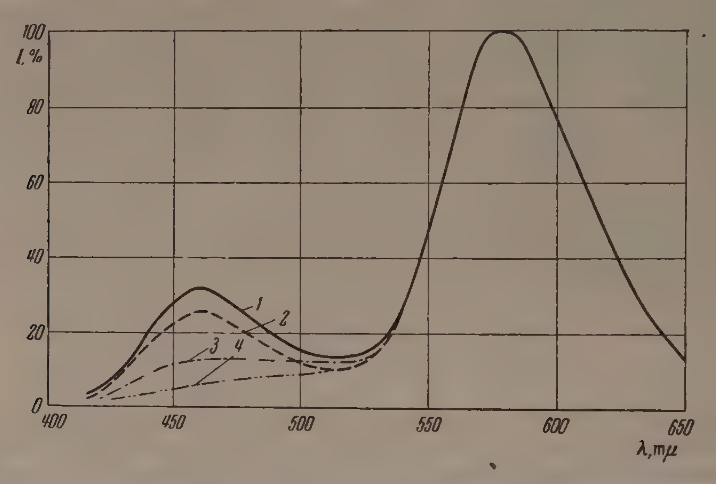


Рис. 5. Зависимость спектра излучения электролюминофора ZnS-Cu,Mn, Pb от содержания меди в шихте (состав шихты: 100% ZnS+3% $ZnCl_2$+4,2% ZnO+$3\cdot10^{-3}$ г Mn $г^{-1}$ ZnS+ +$9\cdot10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ ZnS + Cu): *1* — $3\cdot10^{-4}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS, *2* — $6\cdot10^{-4}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS, *3* — $8\cdot10^{-4}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS, *4* — $1\cdot10^{-3}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS). Спектры сняты при возбуждении люминофоров переменным полем с частотой 1850 Hz и эффективным напряжением 1500 V

«зеленых» электролюминофоров) вызывает только падение яркости свечения, но не изменяет спектра излучения, тогда как понижение содержания меди без заметного изменения яркости усиливает синюю полосу излучения безактиваторного ZnS. Этот последний эффект показан на рис. 5. Люминофоры с двумя полосами излучения 460 и 585 mμ могут иметь при возбуждении электрическим полем белый цвет излучения.

Влияние некоторых факторов на свойства цинк-сульфидных электролюминофоров

Выше отмечалось, что содержанием свинца в шихте можно регулировать количество меди, действительно внедряющееся в решетку и создающее в ней «центры», обусловливающие излучение зеленой полосы. Введением в шихту взамен свинца соединений сурьмы, висмута и олова, как оказалось, также можно воздействовать на внедрение меди в решетку ZnS.

При одном и том же содержании всех остальных компонентов шихты и одинаковых условиях прокалки эффективность действия этих добавок в отношении выделения синей полосы излучения в фосфóрах ZnS-Cu (или, что то же, в отношении уменьшения количества меди, действительно вступившей в решетку ZnS) соответствует ряду:

$$\mathrm{Sb} > \mathrm{Bi} > \mathrm{Sn} > \mathrm{Pb},$$

который совпадает с рядом, выражающим летучесть соответствующих хлоридов:

$$SbCl_3 > BiCl_3 > SnCl_2 > PbCl_2.$$

На рис. 6 приведены спектры излучения электролюминофоров, содержащих $3 \cdot 10^{-4}$ г Cu г$^{-1}$ ZnS и различные добавки.

Работа по изучению действия указанных добавок еще не закончена. Некоторые из синтезированных с такими добавками электролюминофоров

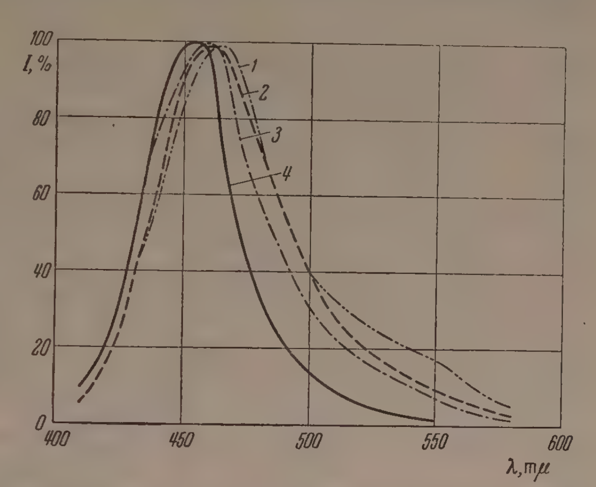


Рис. 6. Влияние на спектр излучения «синего» электролюминофора ZnS-Cu различных добавок (состав шихты: 100% ZnS + 3% $ZnCl_2$ + 4,2% ZnO + $3 \cdot 10^{-4}$ г Cu г$^{-1}$ ZnS):
1 — $1 \cdot 10^{-2}$ г Sn г$^{-1}$ ZnS,
2 — $9 \cdot 10^{-3}$ г Pb г$^{-1}$ ZnS,
3 — $8 \cdot 10^{-3}$ г Bi г$^{-1}$ ZnS,
4 — $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ г Sb г$^{-1}$ ZnS.
Спектры сняты при возбуждении люминофоров переменным полем с частотой 1850 Hz и эффективным напряжением 1000 V

могут найти практическое применение. Так, получен достаточно яркий электролюминофор с насыщенным синим излучением, в котором свинец заменен на висмут в концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ г г$^{-1}$ ZnS. Этот люминофор в комбинации с люминофором Л-10 или Л-15 может быть использован для изготовления многоэлементных конденсаторов, способных выполнять функции радиолокационных каскадных экранов. Опробование различных добавок взамен свинца позволяет надеяться, что этим путем можно не только

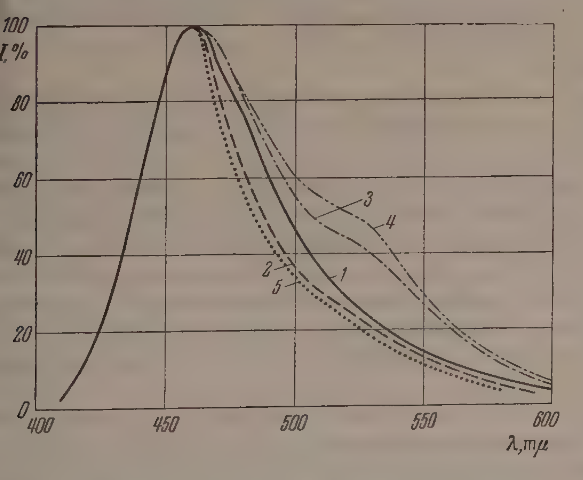


Рис. 7. Влияние на спектр излучения «синего» электролюминофора ZnS-Cu(Pb) различных плавней (состав шихты: 100 % ZnS + 4,2 % ZnO + + $3 \cdot 10^{-4}$ г Cu г$^{-1}$ ZnS + + $8 \cdot 10^{-3}$ г Pb г$^{-1}$ ZnS):
1 — 4% $ZnCl_2$, *2* — 4% NaCl, *3* — 4% $BaCl_2$, *4* — 4% $MgCl_2$, *5* — 2% NaCl + 2% NH_4Cl.
Спектры сняты при возбуждении люминофоров переменным полем с частотой 1850 Hz и эффективным напряжением 1500 V

изменять цвет излучения цинк-сульфидных электролюминофоров, но и повысить их эффективность.

Различные плавни оказывают различное действие как на спектры излучения, так и на яркость электролюминофоров. Кроме рекомендованного в литературе плавня $ZnCl_2$, нами опробованы также NaCl, NH_4Cl, $BaCl_2$ и $MgCl_2$. На рис. 7 даны спектры излучения электролюминофоров, приготовленных с содержанием в шихте $3 \cdot 10^{-4}$ г Cu г$^{-1}$ ZnS, $8 \cdot 10^{-3}$ г Pb г$^{-1}$ ZnS

и 4% различных плавней. Синяя полоса излучения проявляется наи более сильно при использовании в качестве плавня NaCl или смеси NaCl + NH_4Cl. Один хлористый аммоний дает образцы с очень низкой яркостью. Подобное же воздействие указанных плавней обнаруживается и при более высоком содержании меди в шихте. В отношении яркости полученных образцов можно заметить, что $ZnCl_2$ и NaCl дают одинаковые результаты, тогда как применение других плавней не обеспечивает получения достаточно яркого свечения при возбуждении электрическим полем.

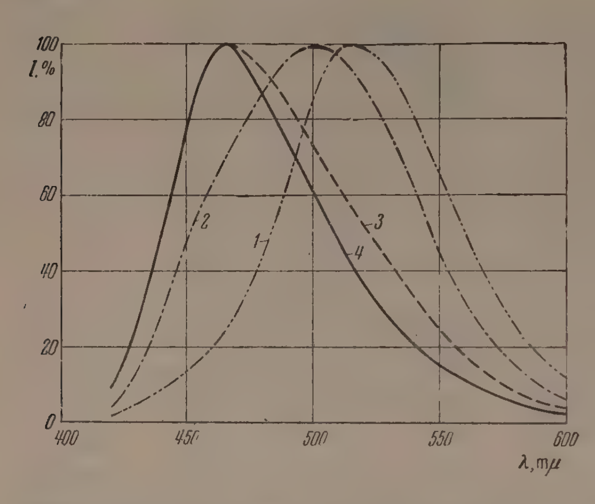


Рис. 8. Влияние температуры прокалки шихты на спектр излучения «зеленого» электролюминофора ZnS-Cu(Pb) (состав шихты: 100% ZnS + 3% $ZnCl_2$ + 4,2% ZnO + $2\cdot10^{-3}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS + + $8\cdot10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ ZnS). Температура прокалки: *1*—800°, *2*—1000°, *3*—1100°, *4*—1200°. Спектры сняты при возбуждении люминофоров переменным полем с частотой 1850 Hz и эффективным напряжением 1000 V

Добавление окиси цинка в шихту в количествах 0,5÷10% практически не оказывает влияния на спектр излучения электролюминофоров ZnS-Cu,Pb. Что же касается яркости свечения этого люминофора при возбуждении электрическим полем, то добавление ZnO заметно понижает яркость образцов, прокаленных на воздухе, по сравнению о образцами, прокаленными в азоте. Если же в шихту не добавляется окись цинка, то образцы, прокаленные в азоте и на воздухе, имеют практически одинаковую яркость свечения. Это позволяет упростить технологию синтеза электролюминофоров ZnS-Cu(Pb).

Температура прокалки шихты при прочих равных условиях оказывает существенное влияние как на спектры излучения, так и на яркость свечения электролюминофоров.

На рис. 8 приведены спектры излучения фосфóров, приготовленных из шихты, содержащей $2\cdot10^{-3}$ г Cu $г^{-1}$ ZnS, $8\cdot10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ ZnS, 4,2% ZnO и 3% $ZnCl_2$, прокалкой при различных температурах (800÷1200°). Заметен значительный сдвиг излучения в синюю сторону с повышением температуры прокалки. Яркость излучения соответственно падает. Остаточное количество свинца в готовом люминофоре, равное при температуре прокалки 800° около $1\cdot10^{-4}$ г $г^{-1}$ ZnS, уменьшается до $1\cdot10^{-5}$ г $г^{-1}$ ZnS при температуре прокалки 1100°.

Частичное замещение цинка на кадмий дает обычный сдвиг излучения в длинноволновую сторону. Однако достаточно яркие электролюминофоры ZnS.CdS-Cu(Pb) получаются в том случае, если сульфида кадмия в шихте не более 15—20% («желтые» электролюминофоры). Добавление бóльших количеств кадмия с целью получения «красных» электролюминофоров (до 80% CdS) приводит к резкому увеличению проводимости зерен фосфóра и, соответственно, к падению светоотдачи. При возбуждении электрическим полем такие люминофоры дают скорее тепловое излучение, чем люминесценцию, хотя возбуждение их ультрафиолетовыми лучами сопровождается ярко-красным излучением.

Частичное замещение серы на селен позволяет получить яркие «желто-оранжевые» и «оранжевые» электролюминофоры ZnS.ZnSe-Cu,Pb, спектры излучения которых приведены на рис. 9.

Как уже отмечалось выше, цвет излучения электролюминофоров зависит от частоты возбуждающего переменного поля. Изменение цвета излучения с частотой поля тем больше, чем сложнее спектр излучения электролюминофора. В фосфóрах, спектр излучения которых содержит только одну полосу излучения (синюю, зеленую или желтую), цвет излучения не зависит от частоты поля.

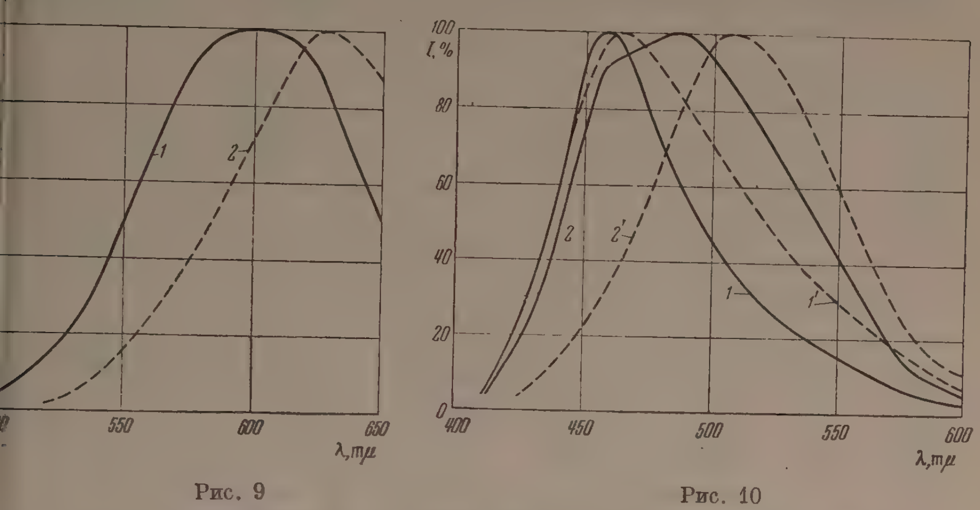


Рис. 9

Рис. 10

Рис. 9. Спектры излучения «желто-оранжевого» и «оранжевого» электролюминофоров на основе сульфид-селенида цинка. Спектры сняты при возбуждении люминофоров частотой 1850 Hz и эффективным напряжением 1000 V (состав шихты: 5% ZnO + 2% $ZnCl_2$ + $3 \cdot 10^{-4}$ г Cu $г^{-1}$ основы + $8 \cdot 10^{-3}$ г Pb $г^{-1}$ основы): *1* — 30% ZnS + 70% ZnSe, *2* — 15% ZnS + 85% ZnSe

Рис. 10. Зависимость спектров излучения «синего» и «зеленого» электролюминофоров от частоты возбуждающего электрического поля: *1* — «синий» при 5000 Hz (750 V), *1'* — «синий» при 370 Hz (750 V), *2* — «зеленый» при 5000 Hz (600 V), *2'* — «зеленый» при 370 Hz (600 V)

На рис. 10 показано изменение спектра излучения с изменением частоты возбуждающего электрического поля для двух образцов электролюминофоров — «синего» и «зеленого». Яркость электролюминесценции сильно меняется в зависимости от амплитуды и частоты возбуждающего переменного напряжения. Характер этой зависимости для одного из «зеленых» электролюминофоров показан на рис. 11.

Необходимо отметить, что величины яркости электролюминесценции, измеренные на конденсаторах используемого в работе типа, зависят не только от свойств люминофоров, но и от некоторых параметров конденсатора (падение напряжения в проводящем слое на стекле, степень заполнения диэлектрика люминофором, толщина люминесцирующего слоя, наличие влаги в люминесцирующем слое и др.), управлять которыми в процессе изготовления конденсаторов мы пока не умеем. Поэтому результаты измерения яркости не могут служить точными сравнительными характеристиками различных люминофоров и умышленно здесь не приводятся. Кроме того, измерение малых мощностей, расходуемых в электролюминесцирующих конденсаторах, представляет экспериментальные трудности и, пока нет надежного метода для такого измерения, трудно говорить о светоотдаче электролюминофоров. Грубо можно оценить светоотдачу лучших наших образцов электролюминофоров (точнее, электролюминесцирующих конденсаторов) в 4—5 lmW^{-1}.

Заключение

Экспериментально установлено [5], что свечение порошкообразны электролюминофоров имеет неоднородный, «пятнистый» характер, прич ярко-светящиеся точки располагаются либо на острых концах иглообра ных зерен, либо в местах соприкосновения двух или нескольких криста лов в агрегатах. Неоднородность свечения частиц, указывающая на н однородность электрического поля в них, является следствием различны электрических свойств внутреннего объема и поверхностных слоев зер электролюминофора [6], т. е., по-видимому, является следствием хими

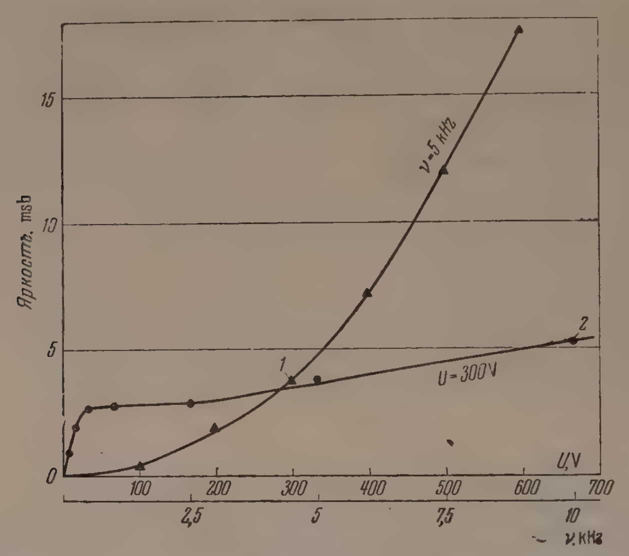


Рис. 11. Зависимость яркости электролюминесценции от частоты и эффективного напряжения для «зеленого» электролюминофора: *1* — зависимость от напряжения, *2* — зависимость от частоты

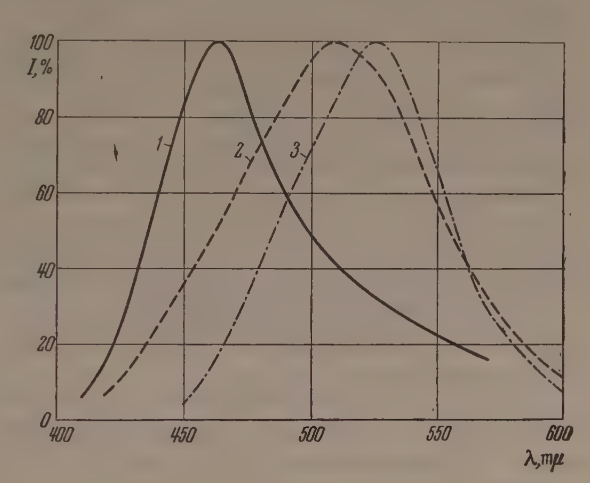
ческой неоднородности зерен. Мы повторили известные опыты [2] с рас твором $CuSO_4$. Технические люминофоры К-10, К-50 и Л-10 не возбужда ются переменным полем, однако после смачивания раствором $CuSO_4$ содержащим $1 \cdot 10^{-2}$ г Cu $г^{-1}$ люминофора, и высушивания при темпера туре 120—130° они показывают слабую электролюминесценцию с характер ным для них цветом излучения. Эти опыты и описанное выше действи меди на яркость электролюминофоров ZnS-Cu(Pb) указывают на необх димость создания на поверхности зерен электролюминофора фазы, бога той медью. Судя по внешнему виду электролюминесцирующих порошко (от сероватого до серовато-кремового цвета в зависимости от содержани меди в шихте), можно предположить, что эта фаза содержит CuS или Cu Ее не удалось пока обнаружить рентгеноструктурным анализом, по край ней мере до содержания меди в шихте, равного $3 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS. Резко падение яркости образцов и искрение их в конденсаторах в том случае если меди введено более $5 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS, показывает, что слишком бол шое количество медной фазы, являющейся лучшим проводником, че ZnS, не желательно, так как частицы люминофора оказываются, очевидн покрытыми сплошным слоем этой фазы, замыкающей их накоротко.

Таким образом, введение относительно больших количеств меди в ших ту связано с необходимостью создания в электролюминофорах фазы, бо гатой медью.

В отношении второй функции меди — действия ее как активатор цинк-сульфидных электролюминофоров — описанные экспериментальны

нные позволяют заключить, что внедрению меди в решетку ZnS способ-зуют ионы хлора. Все факторы, ускоряющие удаление хлора из шихты и прокалке (по-видимому, после выполнения плавнем его непосредст-нной роли в перекристаллизации основного вещества люминофора), еньшают долю зеленой полосы меди в излучении электролюминофора. менно этим можно объяснить различия в действии свинца, олова, вис-та и сурьмы, а также действие повышения температуры прокалки ихты.

Дополнительным доказательством этой точки зрения являются следую-ие данные.



с. 12. Влияние хлора на ектр излучения электролю-нофора ZnS-Cu. Спектры яты при возбуждении люми-форов переменным полем с стотой 1850 Hz и эффектив-ым напряжением 300 V (со-ав шихты: *1* — ZnS + CuO, — ZnS + $CuCl_2$, *3* — ZnS + CuO + 4% плавень (NaCl + $MgCl_2$). Во всех случаях ме-добавлено $8 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$ ZnS. ихты прокаливались в азо-те при температуре 900°)

Электролюминофоры могут быть получены из шихты, содержащей лько ZnS и какое-либо соединение меди. Были приготовлены электро-оминофоры введением в шихту меди в виде CuO и $CuCl_2$. Кроме того, ыл получен электролюминофор из шихты, содержащей CuO и 4% плавня aCl + $MgCl_2$). Во всех трех случаях медь вводилась в количестве $8 \cdot 10^{-3}$ г ^{1} ZnS и шихта подвергалась прокалке при 900° в атмосфере азота. На с. 12 приведены спектры излучения всех трех электролюминофоров. огда хлор в шихту не вводился (CuO), свечение получалось голубым. ведение меди в виде $CuCl_2$ сдвинуло излучение в длинноволновую сто-ону, добавление плавней вместе с CuO дало электролюминофор с насы-енным зеленым излучением.

Необходимо отметить, что роль свинца или других подобных добавок, -видимому, не ограничивается только ролью регулятора остаточного ора в фосфорах. Наиболее яркие электролюминофоры получаются только и наличии таких добавок; можно предположить, что эти добавки влияют кже на образование зерен электролюминофоров, обладающих необхо-имыми электрическими свойствами.

Цитированная литература

Froelich H. C., J. Opt. Soc. Am., **43**, 320 (1953).
Zalm P., Diemer G., Klasens H. A., Philips Res. Rep., 9, 81 (1954).
Homer H. H., Rulon R. M., Butler K. H., J. Electrochem. Soc. **100** 566 (1953).
Gomer R., Rev. Sci. Instr., **24**, 993 (1953).
Waymouth J. F., Bitter F., Phys. Rev., **95**, 941 (1954).
Piper W. W., Williams F. E., Phys. Rev., 98, 1809 (1955).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Е. Е. БУККЕ, А. А ВИНОКУРОВА, В. Е. ОРАНОВСКОГО, З. А. ТРАПЕЗНИКОВОЙ и В. С. ТРОФИМОВА; О. Н. КАЗАНКИНА, Ф. М. ПЕКЕРМАН и Л. А. ПЕТОШИНОЙ; И. Н. ОРЛОВА

Вопрос. Каков, по Вашему мнению, механизм электролюминесценции?

В. Е. Орановский.— Механизм свечения, судя по всем данным, остается примерно тем же самым, что и в фотолюминесценции. Различия между спектрами пока не обнаруживается. А возбуждение здесь, очевидно, электронное. Электроны попавшие в зону проводимости, приобретают на длине свободного пробега достаточную энергию, для того чтобы соударением возбудить центры. Согласно наиболее распространенной точке зрения, происходит ионизация и наступает предпробойное состояние люминофоров. Получается размножение электронов, которые по пути возбуждают центры, и таким образом возникает свечение.

Относительно того, откуда берутся эти электроны — выбрасываются ли они непосредственно из валентной зоны или приходят извне — существуют различные точки зрения. Строго говоря, отличить одно от другого не представляется возможным — не достаточно экспериментального материала. Теоретические работы с разных точек зрения с одинаковым успехом объясняют ту или иную часть имеющегося материала, но пока не удается убедительно подтвердить ни одной точки зрения.

Ф. И. Вергунас.— Какой состав смолы диэлектрика, какой растворитель и как наносились люминофоры?

В. Е. Орановский.— У нас применялось два диэлектрика — кремнеорганическое изоляционное масло (абсолютно прозрачное) и смесь меламиноформальдегидной и алкидной резиловой смол; второй диэлектрик в толстом слое менее прозрачен но в тонком слое абсолютно прозрачен.

В одних случаях мы высушивали конденсатор и получали сухой, твердый слой в других пользовались жидкостным конденсатором, т. е. просто смолой со взвешенным в ней диэлектриком.

Способ нанесения жидкости: капля такой взвеси вторым электродом разгоняется по поверхности.

Вопрос.— Чем Вы объясняете разноволновость обратного знака для трапециевидного возбуждения по сравнению с синусоидальным возбуждением, ведь скважность импульсов у вас была одинакова?

В. Е. Орановский.— Скважность импульсов была одинакова, но частота была другая. По литературным данным, в частности в опытах Дестрио, было выяснено что разноволновость можно наблюдать при обоих знаках возбуждающего поля.

А. М. Бонч-Бруевич.— Какими особенностями должен обладать люминофор, в котором явление электролюминесценции выражено особенно сильно? Измерялись ли Вами зависимости характеристик люминесценции от дисперсности того порошка, которым Вы пользовались, от размера зерна? Какова зависимость электролюминесценции от частоты?

В. Е. Орановский. — Наиболее существенной особенностью электролюминофора является повышенное содержание активатора по сравнению с обычным фотолюминофором. Относительно влияния размеров зерна мы проводили опыты брали один и тот же люминофор, отсеивали из него крупные и мелкие зерна. Никакой разницы пока обнаружить не удалось. Возможно, что эта неудача связана с тем, что пока нам не удалось получить конденсаторы одинаковой толщины при одинаковом соотношении между содержанием диэлектрика и люминофора в конденсаторе. С увеличением частоты интегральная яркость растет, но для разных полос по-разному. Люминофор ZnS-Cu имеет две полосы: синяя полоса растет без насыщения, зеленая —с насыщением.

Ф. М. Пекерман.— Каков Ваш взгляд на представления Пайпера и Вильямс о необходимости наличия потенциального барьера между люминофором и металлическими электродами. Какова, по Вашему мнению, роль поляризационного заряда при возбуждении трапециевидными импульсами?

В. Е. Орановский.— Мы исходим из предположения, что ускоряемые полем электроны в момент их ускоряющегося движения рекомбинируют с меньшей вероятностью, так как они обладают энергией, превышающей тепловую. Известна разница в вероятностях рекомбинации между оптическими и тепловыми электронами. Поэтому в момент нарастания поля рекомбинации нет, получается темновая пауза. Когда поле перестает нарастать и становится постоянным, наступает равновесие между приложенным внешним полем и полем поляризационного заряда. Внутри кристалла никакого поля нет или оно минимально, и электроны, которые первоначально могли рекомбинировать с очень малой вероятностью, теряют свою энергию и получают возможность рекомбинировать. Это объясняет возникновение пика,и в этом сказывается влияние поляризационного заряда. При симметричном импульсе поляризационный заряд полностью рекомбинирует, при несимметричном импульсе поляризационный заряд в какой-то степени остается. Теперь относительно потенциального барьера. По-видимому, концентрация поля необходима для возникновения электролюминесценции. Однако можно сказать, что этот потенциальный барьер может возникать различными путями, и совершенно не обязательно считать, что потенциальный барьер должен возникать только при контакт

металлом. Он может возникать на любой границе, сквозь которую носитель заряда может проходить в одну сторону и не может проходить в другую.

Л. Н. Галкин.— Существуют ли разные виды электролюминесценции?

В. Е. Орановский.— Известно два вида электролюминесценции: эффект Лосева и эффект Дестрио. Эффект Лосева— свечение кристалла, например карборунда, при наложении постоянного напряжения. Эффект Дестрио —люминесценция при действии переменного напряжения.

Что касается работы с порошками, то здесь постоянное напряжение не дает свечения, а вызывает только вспышку в момент включения и выключения. Это можно объяснить поляризационным эффектом. В случае эффекта Лосева, по-видимому, играет роль непосредственный контакт с металлом, но я не берусь судить об этом детально, потому что работ с монокристаллами (ни с ZnS, ни с карборундом) мы пока не проводили.

Вопрос.— Вы наблюдали волну яркости в установившемся режиме?

В. Е. Орановский.— При высоком напряжении в некоторых случаях мы обнаруживали разгорание волны яркости. При измерении яркости при обычных напряжениях также наблюдалось длительное разгорание яркости. Чем это объясняется — тем, что кристаллики как-то меняют свое положение, или чем-нибудь другим,—пока сказать трудно.

З. И. Клабукова.— Удалось ли Вам получить электролюминофор без всякой окиси цинка в атмосфере азота?

З. А. Трапезникова.— Если ZnS освободить от всех анионов, добавить Cu_2S и прокалить в токе азота, освобожденного от кислорода, то даже при концентрации Cu 10^{-6} г $г^{-1}$ ZnS наблюдается очень слабая электролюминесценция. Если ввести 10^{-4} г меди на 1 г ZnS, получится серый фосфóр с довольно яркой голубой электролюминесценцией.

Вопрос (по докладу О. Н. Казанкина и др.).— Вы приводите CaS-Bi-фосфóр как пример решающего влияния кристаллической решетки. Но ведь этот фосфóр отличается очень глубокими уровнями; может быть, дело именно в этом?

Ф. М. Пекерман.— Можно получить ZnS-Cu-фосфóр тоже с глубокими уровнями, но, тем не менее, он светит, и свечение может быть очень ярким при высоких частотах. Это не только наши опыты, но и литературные данные.

М. В. Фок.— В жидком конденсаторе бывает очень большая вибрация за счет электростатического притяжения. Как вы избавлялись от нее?

Ф. М. Пекерман.— Она наблюдается в том случае, если количество люминофора небольшое и если у нас очень тонкий слой. В нашем случае — при толщине слоя примерно 200 μ — вибрация не наблюдалась.

М. В. Фок.— У нас иногда получалось, что при включении поля яркость росла довольно долго, в течение нескольких минут. Не наблюдали ли и Вы этого?

Ф. М. Пекерман.— У нас такое явление наблюдалось. Мы сначала думали, что это — влияние нагревания, но, по-видимому, это не так. В связи с этим мы перед измерениями стали выжидать минут пять; тогда начали получаться совершенно воспроизводимые результаты.

В. Е. Орановский.—Как вы объясняете максимумы на частотных характеристиках?

Ф. М. Пекерман.— Мы вначале считали, что это — порок нашей установки, но появилось подтверждение их существования. Нудельман в одной из своих работ говорит, что из сообщения одного из его сотрудников следует, что частотная характеристика не носит линейного характера — при некоторых частотах обнаруживается максимум около 4—5 kHz.

Вопрос.— Имеются ли точные эксперименты с нанесением на электролюминофор пленок проводника?

Ф. М. Пекерман.— Известны опыты Цальма, который напылил на ZnS медь и получил электролюминесценцию.

Вопрос.— У вас есть доказательства, что полупроводниковый слой расположен на поверхности?

Ф. М. Пекерман.— Доказательством является серый цвет фосфóра. Это значит, что на поверхности имеется Cu_2S. Кроме того, мы поливали фосфóр раствором $CuSO_4$ и получали электролюминофор.

Д. А. Шкловер (по докладу И. Н. Орлова).— Какова перспектива практического использования электролюминофоров?

И. Н. Орлов.— Практическая перспектива, на наш взгляд, очень большая, так же как и перспективы использования полупроводниковых приборов вообще. В частности, уже сейчас эти перспективы достаточно хорошо освещены в литературе. Детально описан усилитель света, полученный в комбинации фотосопротивления и электролюминофора и дающий 50-кратное усиление. Такие усилители, по-видимому, будут иметь большое значение.

Известны литературные данные об усилителях другого типа. Это — сублимированные пленки для усиления ультрафиолетового и рентгеновского излучения. Применяются такие усилители для всевозможных рентгеновских экранов.

Комбинация электролюминофора и фотосопротивления в случае использования обратной оптической связи между ними дает возможность создать прибор типа запоминающей накопительной трубки. Затем возможно использование электролюминофора

в качестве источника света малой яркости для освещения приборов в самолетах, для шкал и т. д. Такие осветители уже существуют.

А. Н. Георгобиани.— Каким путем измерялись световые суммы? Менялся ли выход с частотой?

И. Н. Орлов.— Выход не измерялся из-за трудности измерения слишком малого cos φ. Я сравниваю яркость нашего люминофора с литературными данными.

М. В. Фок.— В настоящее время в электролюминесценции известно слишком мало фактов, которые получены при определенных, достаточно хорошо известных условиях, в которых находился фосфóр. Поэтому строить сейчас конкретную теорию электролюминесценции еще рано. Я хочу высказать только несколько более или менее общих соображений, которые, по-моему, следует принять во внимание в будущем, при построении теории.

Сейчас, по-видимому, все сходятся на том, что для возникновения электролюминесценции необходима концентрация поля в небольшом объеме кристалла. Однако величина этой концентрации, вероятно, сильно преувеличивается. Обычно считают, что электролюминесценция возникает лишь в том случае, когда на протяжении средней длины свободного пробега электрон успевает приобрести в поле энергию, достаточную для ионизации или возбуждения центра люминесценции. Однако вполне допустимо, что наблюдаемая на опыте электролюминесценция возникает гораздо раньше, когда необходимую энергию набирают лишь некоторые электроны, у которых случайно в данный момент пробег получился в несколько раз больше среднего.

Второе замечание касается роли темновой проводимости. По-видимому, для электролюминесценции необходим некий оптимум темновой проводимости. Предварительные опыты, проведенные у нас, показали, что электролюминесценцию можно заморозить, т. е. что при температуре жидкого воздуха ее нет. Вероятно, это связано с резким уменьшением темновой проводимости. С другой стороны, слишком большая проводимость приведет к тому, что внутри кристалла не будет образовываться пространственный заряд и, следовательно, не будет концентрации поля.

Третье замечание относится к тому, что все процессы поляризации и особенно концентрация поля обладают инерцией, которую, по-видимому, следует учитывать при рассмотрении электролюминесценции. Наши, сугубо предварительные опыты по возбуждению электролюминесценции полем с частотой порядка 10^{10} Hz не дали положительного результата, хотя те же фосфóры ярко светили (до 300 asb) при звуковых частотах. По-видимому, за такой короткий промежуток времени, как 10^{-10} сек, не успевает развиться концентрация поля и электроны не успевают приобрести необходимую энергию.

Ф. Ф. Волькенштейн. Строить количественную теорию электролюминесценции пока еще, по-видимому, преждевременно. Однако вопрос о возможном механизме явления, поставленный в качественной форме, может быть предметом обсуждения. Я хочу сказать несколько слов об одном таком возможном и естественном, как мне кажется, механизме.

Акт люминесценции состоит из двух последовательных актов. Первый акт — ионизация активатора (акт возбуждения); второй акт — рекомбинация электрона с ионизованным активатором (акт свечения).

В обычных условиях (т. е. при отсутствии внешнего электрического поля, см. рис. 1) первый акт (акт возбуждения) может происходить одним единственным путем. Он изображен стрелкой *1* на рис. 1. Второй акт (акт свечения) изображен на этом рисунке стрелкой *2*.

Представим себе теперь, что люминофор помещен в сильное электрическое поле. Энергетические зоны в этом случае наклонены, как это изображено на рис. 2. Чем больше напряженность поля, тем сильнее наклонены зоны. Теперь акт возбуждения (снятие электрона с атома активатора) может происходить двумя путями: наряду с переходом, изображенным на рис. 2 стрелкой *1* (эндотермический переход), оказывается возможным переход, изображенный стрелкой *2* (переход, не требующий затраты энергии). Переход *1* представляет собой обычное фотовозбуждение; переход *2* можно назвать электровозбуждением. Это переход, обусловленный полем и имеющий туннельный механизм. Электролюминесценция отличается от обычной люминесценции тем, что акт возбуждения идет не по пути *1*, а по пути *2*. Акт свечения изображен на рис. 2 стрелкой *3*.

Какие же следствия вытекают из предлагаемой модели?

1. Из рис. 2 видно, что электролюминесценция может иметь место лишь при достаточно сильном и притом переменном электрическом поле. Постоянное поле может дать лишь кратковременную вспышку. Это и наблюдается на опыте. Действительно, в случае постоянного поля свечение прекратится, как только локальные уровни A, изображенные в левой части рис. 2, окажутся оголенными, а уровни A, изображенные в правой части рисунка,— заполненными, т. е. как только стабилизуется распределение объемного заряда в кристалле. Для того чтобы свечение длилось, надо, чтобы зона проводимости на рис. 2 «качалась», наклоняясь то вправо, то влево (переменное поле).

2. Ясно также, что температура не должна сколько-нибудь заметным образом влиять на эффект. Это также согласуется как будто с экспериментальными данными.

3. В различных люминофорах электролюминесценция должна начинаться при различных напряженностях поля. Согласно предлагаемому механизму, чем глубже распо-

южены уровни активатора, тем бóльшая напряженность поля требуется для возникноения электролюминесценции. Я не знаю, имеются ли по этому поводу какие-либо кспериментальные данные?

4. Электролюминесценция должна начинаться при тех полях, при которых заведомо ерестает быть справедливым закон Ома (в случае полупроводников), т. е. в предпроивной области. Механизм электролюминесценции, по-видимому, тесно связан с предпробивным возрастанием проводимости. Это озрастание проводимости, непосредственно предшествующее пробою, происходит, как многие считают, не согласно механизму ударной ионизации, а согласно механизму холодного вырывания (туннельный эффект).

5. Наконец, вопрос о высвечивании кристаллофосфóра электрическим полем. Известен следующий экспериментальный факт: если кристаллофосфóр при отсутствии

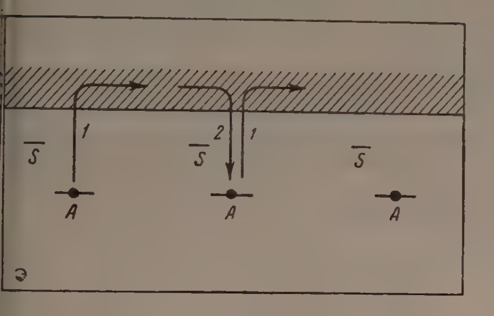


Рис. 1

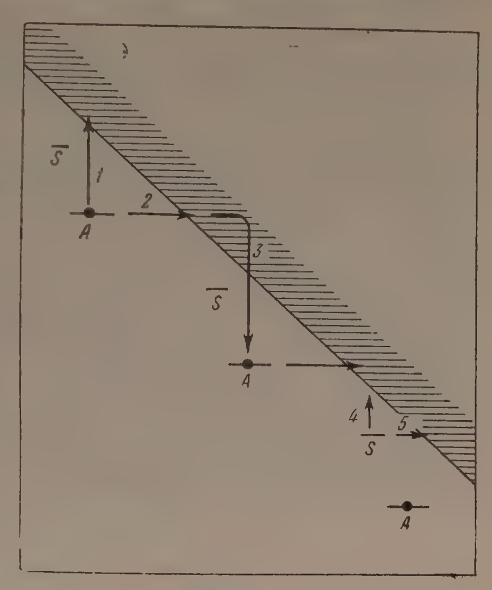


Рис. 2

поля возбудить светом, а затем поместить в сильное поле, то поле будет его высвечивать, т. е. будет действовать так же, как действует нагревание или освещение кристалла красным или инфракрасным светом. Этот эффект также оказывается понятным с точки зрения предлагаемой модели. Действительно, с уровней прилипания (уровни S на рис. 2) запасенные на них электроны могут быть сняты двумя путями, изображенными на рис. 2 стрелкой *4* (термическое высвечивание или высвечивание длинноволновым светом) и стрелкой *5* (высвечивание при помощи электрического поля). При этом ясно, что высвечивающее действие поля должно наблюдаться при более слабых полях, чем электролюминесценция. Напряженности поля, достаточные для электровысвечивания, могут быть еще недостаточными для электролюминесценции. Далее ясно, что если электролюминесценция возможна лишь при переменном поле, то электровысвечивание может иметь место и при постоянном поле. Эксперимент должен ответить, правильны или нет эти теоретические прогнозы.

Г. М. Элиашберг.— В связи с выступлением Ф. Ф. Волькенштейна необходимо отметить, что предлагаемый им механизм туннельной ионизации центров свечения при наложении внешнего электрического поля во всяком случае не всегда обусловливает возникновение ионизованных центров при электролюминесценции. Ромпе показал, что электролюминесценция сульфида кадмия возникает только после того, как напряженность поля превысит пробивное значение. Поэтому ионизация центров в этом случае, по-видимому, связана с потерей электрической прочности. Как показано в работе В. А. Чуенкова, потеря прочности не может быть объяснена туннельной ионизацией вследствие малой вероятности туннельного эффекта при значении поля, соответствующем пробивному. Механизм ударной ионизации предпочтительнее. Следовательно, и при возникновении электролюминесценции этот механизм должен играть основную роль.

В то же время туннельный механизм может, конечно, участвовать в создании первичных электронов.

Ф. Ф. Волькенштейн.— Работа В. А. Чуенкова, на которую Вы ссылаетесь, представляет собой новый расчет (в правильности которого, кстати сказать, я не уверен) старого механизма (механизма ударной ионизации). Я согласен с Вами, что механизм электролюминесценции связан, наверное, с механизмом пробоя. Однако я не убежден, что пробой обусловлен механизмом ударной ионизации, а не туннельным механизмом (механизмом Фаулера или Ценера).

Б. А. Соколов.— Я хочу подчеркнуть здесь одну аналогию, которая может представлять интерес в связи с обсуждаемым вопросом. В докладе о кандолюминесценции я упоминал о своих опытах по термическому возбуждению кристаллофосфóров. Оказывается, что некоторые кристаллофосфóры при достаточно высоких температурах

могут давать компоненту свечения, характерную для фотолюминесценции их при обычных температурах. Вопрос о кандолюминесценции является спорным, и я сейчас не буду даже употреблять это название. Пусть наблюдаемая компонента, пользуясь терминологией С. И. Вавилова, является люминесцентной компонентой обычного теплового излучения и пусть она, в соответствии с замечанием по моему докладу М. Н. Аленцева, возникает при выполнении закона Кирхгофа, но важно то, что она возникает, а для этого требуется энергия.

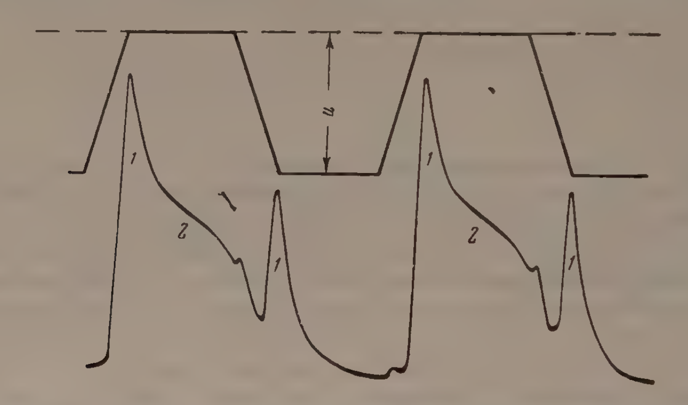
Ф. И. Вергунас обратила наше внимание на то, что энергии, соответствующие температурам, при которых происходит термическое возбуждение кристаллофосфóра, примерно равны тем энергиям электрического поля, которые соответствуют напряженностям поля, наиболее благоприятным для электролюминесценции.

Заинтересовавшись этим, мы обратили внимание на еще более глубокую аналогию между действиями температуры и электрического поля на кристаллофосфóры.

Действительно, ранее возбужденный фосфóр может быть высвечен под влиянием температуры, но такое высвечивание можно произвести и наложением определенных значений переменного электрического поля. Дальше нагревание фосфóра может привести к его тушению; в настоящее время уже известны и случаи тушащего действия электрического поля. И, наконец, ранее невозбужденный фосфóр может быть возбужден действием электрического поля сравнительно высоких напряженностей; с другой стороны, как показывают наши опыты, некоторые фосфóры возбуждаются также и термически, но при достаточно высоких температурах.

Нам кажется, что эта интересная аналогия заслуживает внимания, и мы, например, думаем поставить некоторые опыты по выявлению определенных количественных связей в свете указанных соотношений.

А. Н. Георгобиани.— Исследование волн яркости, возбуждаемых импульсами трапециевидной формы одной полярности (положительными или отрицательными), выявило двухкомпонентный состав волн яркости*. Одна компонента связана с быстро-затухающим процессом (*1*), другая — с более медленным (*2*, см. рисунок).



В то время как в части волны яркости, соответствующей выключенному внешнему полю, имеются обе компоненты, в части волны яркости, соответствующей включенному электрическому полю, имеется только одна, первая компонента.

Аналогично разноволновости в случае симметричных импульсов в эксперименте с однополярными импульсами наблюдалась разноволновость между двухкомпонентной частью волны яркости, возбуждаемой положительными импульсами, и двухкомпонентной частью волны яркости, возбуждаемой отрицательными импульсами. В случае отрицательных импульсов двухкомпонентная часть волны яркости больше, чем в случае положительных.

С ростом крутизны фронта трапециевидного импульса разноволновость уменьшается. Первая компонента создается, по-видимому, при рекомбинации электронов, участвовавших в процессе ударной ионизации, но не успевших принять участие в создании поляризационного заряда (иными словами, «оптических» электронов), а вторая компонента обусловлена рекомбинацией с ионизованными центрами второй группы электронов, а именно, электронов, участвовавших в создании поляризационного заряда кристалла (иными словами, «тепловых» электронов). Первая группа электронов не успела отойти далеко от ионизованных центров. Они быстро теряют скорость, когда поле внутри кристалла выключается благодаря поляризации, и начинают рекомбинировать с ионизованными центрами.

Вторая группа электронов может рекомбинировать с ионизованными центрами, только продиффундировав внутрь кристалла, когда отключено внешнее поле; сле-

* Рассматривается случай, когда полярность электродов за период электрического напряжения не меняется. Положительные импульсы относятся к случаю, когда положительным электродом служит полупроводящее стекло.

довательно, связанная с этой группой электронов компонента волны яркости нарастает и затухает сравнительно медленно.

Я хотел сказать несколько слов по поводу выступления Ф. Ф. Волькенштейна. Мне кажется, что, несмотря на малую вероятность туннельного эффекта, он может сыграть положительную роль, так как достаточно вначале лишь одного электрона, так сказать «затравки», а дальше процесс накопления электронов развивается лавинообразно от периода к периоду за счет эффекта ионизации.

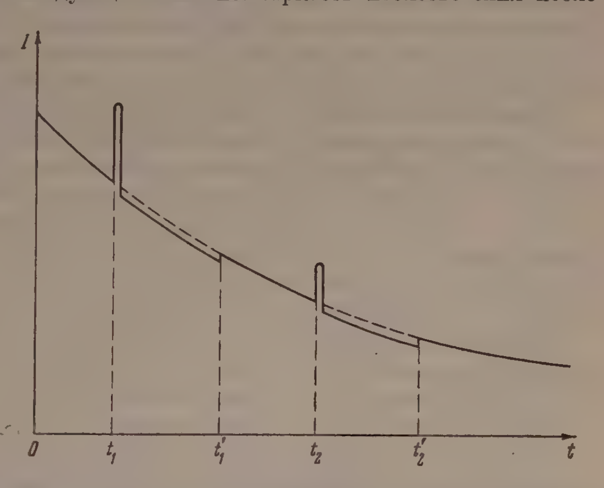
В. С. Трофимов.— Несколько замечаний по поводу теоретических взглядов, изложенных Ф. Ф. Волькенштейном. Мне кажется, что для подобной ионизации необходимы очень большие поля — $\sim 10^7$ V см$^{-1}$ и, следовательно, поле надо сосредоточить в слишком малом объеме, в котором центров свечения будет очень мало. Поэтому такой механизм представляется маловероятным.

Мне еще хотелось бы конкретизировать роль полупроводниковых частиц, упомянутых в докладе Ф. М. Пекерман. По-моему, главную роль в электролюминофорах играет Cu_2S. Cu_2S — хороший полупроводник, и в силу контактной разности потенциалов электроны из ZnS переходят в Cu_2S. Таким образом Cu_2S может явиться хорошим донором электронов.

Можно провести количественное рассмотрение и получить из данной схемы формулы, выведенные Торнтоном (Phys. Rev., (102, 24 (1956)) из своих представлений.

Ф. Ф. Волькенштейн. — Механизм электростатической ионизации (туннельный эффект), согласно некоторым существующим теориям, вызывает пробой диэлектрика. Этот механизм, следовательно, начинает действовать в области пробивных напряженностей поля. Именно в этой области и наблюдается электролюминесценция. Если пробой имеет электростатическое происхождение, как считают многие авторы, то с полным правом можно считать, что и электролюминесценция имеет то же происхождение.

В. В. Антонов-Романовский.— При действии не очень сильного (не приводящего к электролюминесценции) электрического переменного поля на возбужденный фосфóр иногда наблюдается следующее явление. Яркость послесвечения после кратковременной вспышки несколько падает, но ход затухания остается прежним. Если затем выключить поле, яркость послесвечения I восстанавливается. При повторном включении и выключении поля картина повторяется, но только вспышка при включении оказывается меньшей. Это представлено схематически на рисунке (t_1 и t_2 — моменты включения поля, t_1' и t_2' — моменты выключения электрического поля). Кратковременная вспышка при включении поля может быть объяснена «сдуванием» полем электронов с мелких уровней. Снижение яркости при действии поля может быть объяснено повышением электронной температуры, в результате чего эффективное сечение рекомбинации электронов σ^0 падает по отношению к эффективному сечению захвата — σ, как это следует из опытов Сюй Сюй-юна с фосфóром ZnS-Cu,Co (ДАН СССР, 103, 585 (1955); 106, 818 (1956)). При выключении поля яркость возрастает из-за падения электронной температуры.



Справедливость такого действия поля на σ_0/σ может быть в принципе проверена следующим опытом. Если отношение σ_0/σ (как для электронов, так и для дырок) падает при наложении поля, то запасание световой суммы при возбуждении в присутствии поля должно быть больше, чем в его отсутствие. В докладе Орановского приведен случай, когда такой эффект имеет место. Однако он не велик, а в некоторых случаях он не наблюдается. Можно думать, что это обусловлено тем, что поле, с другой стороны, производит также и обратное действие, препятствующее накоплению световой суммы, облегчая высвобождение электронов с глубоких уровней.

Наблюдающееся уменьшение стационарной яркости I_0 при наложении поля может быть объяснено тем, что отношение σ_0/σ для электронов изменяется полем иначе, в данном случае сильнее, чем для дырок. Очевидно, что в случае одинакового изменения σ_0/σ для электронов и дырок выход не будет меняться, так как он определяется соотношением числа излучательных и числа безызлучательных переходов.

Учет зависимости отношения σ_0/σ от величины приложенного поля может оказаться особо полезным при изучении волн яркости.

Ф. Д. КЛЕМЕНТ и Р. И. ГИНДИНА

О ПРИРОДЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗДРОБЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ *

В настоящей работе была поставлена задача выяснить природу тушащего действия механического раздробления на свечение некоторых кристаллофосфóров. Мы предполагаем, что в тех случаях, когда кристаллофосфóр представляет собой пересыщенный твердый раствор активатора в основании, раздробление вызывает распад твердого раствора. Выпадение избыточного активатора ведет к уменьшению действующей концентрации активатора и к неактивному поглощению возбуждающей радиации (а в некоторых случаях и части излучаемого света) в выпавшем активаторе.

Предположение это было нами проверено экспериментально на четырех фосфóрах: KCl.AgCl, NaCl.TlCl, KCl.TlCl и NaCl.AgCl. Первые два представляют собой плохо смешивающиеся системы из мало изоморфных компонентов, вторые два — хорошо смешивающиеся. В свечении всех этих фосфóров имеются ультрафиолетовые и видимые полосы; соотношение между их интенсивностями зависит от концентрации активатора.

Промером изменения соотношения между интенсивностями мы выяснили, что в результате раздробления в фосфóрах с низким пределом смешиваемости основания и активатора концентрация активатора резко уменьшается, в фосфóрах с хорошей смешиваемостью она не меняется.

Результат был проверен путем «отжига» соответствующих фосфóров (медленный прогрев при невысокой температуре, также ведущей к распаду пересыщенного раствора и к падению яркости). Раздробление такого отожженного фосфóра вызывает лишь небольшое добавочное падение яркости.

Вместе с тем выяснилось, что при низких концентрациях активатора, когда поглощение в полосе активатора возбуждающей радиации очень слабо, раздробление ведет к уменьшению яркости и без выпадения активатора, по-видимому, за счет усиления рассеяния в более дисперсном порошке.

Распад пересыщенных твердых растворов при раздроблении рассматривается нами термодинамически, а также с точки зрения процессов диффузии в твердой фазе.

Тартуский гос. университет

* Полностью доклад опубликован в Трудах ИФА АН ЭССР, *4*, 3 (1956).

Н. И. ИВАНОВА

ВЛИЯНИЕ АНИОНА АКТИВАТОРНОЙ СОЛИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФО́РОВ*

Мы изучали влияние аниона соли активатора на спектры излучения фосфо́ров на основе галоидных солей натрия и калия, активированных галоидными же солями таллия и серебра. Нами получены следующие основные результаты.

1. При активации хлористых (или бромистых) солей щелочного металла йодистой солью активатора в спектре излучения появляется новая полоса, отсутствующая в спектре фосфо́ра, активированного хлористой (или соответственно бромистой) солью активатора. Новая полоса имеет свою область возбуждения. Интенсивность этой полосы растет при добавлении в фосфо́р йодида щелочного металла.

2. Спектры излучения фосфо́ров на основе йодистых солей щелочного металла при активации хлористой, бромистой или йодистой солью активатора одинаковы.

3. Спектры излучения фосфо́ров на основе бромистых солей щелочного металла при активации хлористой или бромистой солью активатора одинаковы.

При активации хлористой соли щелочного металла бромистой солью активатора вместо хлористой наблюдается небольшой сдвиг максимума и расширение коротковолновой полосы фосфо́ра в сторону длинных волн. Сдвиг усиливается при добавлении в фосфо́р бромида щелочного металла.

Предполагается, что обнаруженное влияние йода и брома, взятых в качестве аниона активаторной соли, на спектр люминесценции фосфо́ра связано с тем, что ионы серебра и таллия в исследуемых фосфо́рах предпочтительнее группируются с ионами йода, чем с ионами хлора или брома, а с ионами брома — предпочтительнее, чем с ионами хлора.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова

А. Я. ПАЭ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ NH_4Cl-Tl и NH_4Br-Tl**

Исследования Ф. Д. Клемента показали, что в аммонийногалоидных фосфо́рах, активированных таллием, концентрация активатора может быть чрезвычайно большой. Опыты показали, что эти фосфо́ры светятся даже в том случае, когда количество активатора превышает количество основного вещества.

Изучавшиеся нами фосфо́ры NH_4Cl-Tl и NH_4Br-Tl изготовлялись путем смешивания порошкообразных исходных материалов и последующего нагревания смеси. Свечение при возбуждении ультрафиолетовым излучением возникло сразу в результате простого смешивания.

Рентгеноструктурный анализ фосфо́ров производился по методу порошков.

---

* Подробная статья опубликована в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

** Подробная статья опубликована в Трудах ИФА АН ЭССР, *4* (1956).

Было выяснено, что прогрев фосфо́ра NH_4Br-Tl в течение 4 ча при температуре 160° еще не вызывал образования смешанного кристалл. Часть TlBr сохранила свою кристаллическую решетку.

Прогрев препаратов в течение 20 час при 200° в вакууме обеспечива образование смешанного кристалла как в случае NH_4Cl-Tl, так и в случа NH_4Br-Tl при любом соотношении компонентов. Более высокая темпе ратура и длительный прогрев способствовали более полной диффузии. Препараты, содержавшие 70% и более Tl, не светились.

Постоянные решетки определялись при комнатной температуре дл чистых веществ и для смеси NH_4Br и TlBr, содержавшей 10, 30, 38, 50, 7 и 90% TlBr, причем было обнаружено хорошее совпадение полученны данных с правилом Вегарда.

Для смеси NH_4Cl + TlCl постоянная решетки определялась при содер жании TlCl 0,5, 1,0, 5,0, 10, 30, 50, 70 и 90%. Здесь постоянная решетки не изменялась линейно с концентрацией, а кривая имела на графике выгнутость книзу. Беспорядочные изменения постоянной решетки наблю- дались также при малых концентрациях Tl. На рентгенограммах обоих рядов смешанных кристаллов, кроме смещения интерференционных ли- ний, мы обнаружили также изменение их относительной интенсивности при изменении концентрации, что подтверждает замещение NH_4^+ ионом Tl^+. Так, например, интерференционные линии с поверхностей, сумма индексов которых ($h + k + l$) является нечетным числом, отсутствуют в ряду хлора при содержании 10% TlCl и в ряду брома при содержании 38% TlBr, что находится в хорошем согласии с теоретическим представле- нием о замещении.

При комнатной температуре исходные вещества имеют решетку типа CsCl. При более высоких температурах (для NH_4Br выше 138° и для NH_4Cl выше 184°) аммонийные соли имеют решетку типа NaCl, тип решетки же солей таллия при этом не изменяется. Структурный анализ смешанного кристалла NH_4Br + TlBr при более высокой температуре показал, что в препаратах, содержащих 5% и более TlBr, происходит отделение TlBr и распад стабильного при комнатной температуре смешанного кристалла. На рентгенограммах препаратов, содержащих TlBr меньше 5%, распад смешанного кристалла не был заметен.

Тартуский гос. университет

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Ф. Д. КЛЕМЕНТА и Р. И. ГИНДИНОЙ; Н. И. ИВАНОВОЙ; А. Я. ПАЭ

Л. М. Ш а м о в с к и й.— Я хотел бы сделать несколько замечаний по поводу док- лада Ф. Д. Клемента и Р. И. Гиндиной.

На основании своих экспериментов авторы пришли к выводу, что механическое раздробление фосфо́ров приводит к заметному тушению люминесценции в результате распада пересыщенных растворов. По мнению авторов, тушение люминесценции свя- зано с уменьшением концентрации активаторов в кристалле за счет выноса его из ре- шетки.

Существует и другая точка зрения, на которую указывают авторы. По мнению Бра- зера и Рейхарда, механическое раздробление в результате пластической деформа- ции приводит к созданию дополнительной концентрации уровней, на которых про- исходит безызлучательная рекомбинация.

Очевидно, для того, чтобы проверить, какая из этих точек зрения правильна, было бы весьма целесообразно провести исследование тушения люминесценции в процессе раздробления кристаллофосфо́ров, которые представляют собой не пересыщенные растворы; тогда решение было бы однозначным.

Для того чтобы избежать возможных ошибок, связанных с рассеянием света, можно рекомендовать использовать методику получения оптически прозрачных кристаллов путем прессования порошков. Эта методика описана в Phys. Rev., 97, *6*, 1714 (1955).

Суть метода заключается в том, что порошок прессуется при давлении в несколько тонн и в результате получается прозрачный материал. В этой работе были исследованы кристаллы KBr-Tl и NaJ-Tl. Эти фосфо́ры были с невысокой концентрацией Tl и обла

...ли резкой полосой при 415 mμ. Кристалл авторами статьи был раздроблен, спрессован затем получен прозрачный образец. Выход свечения упал в этом случае больше чем два раза. Ясно, что здесь никакого выпадения активатора из твердого раствора не происходило. Следовательно, тушение люминесценции не обязательно связывать с распадом пересыщенного раствора. Мне кажется, что эта работа скорее подтверждает правильность точки зрения Бразера и Рейхарда, чем выводы авторов доклада. Особенно ...льно тушится люминесценция при раздроблении кристаллов NaBr-Sn и KBr-Sn. ...ни дают розовую люминесценцию. Если такой кристалл раздробить и спрессовать ...о прозрачности, то никакой люминесценции не наблюдается. Мало вероятно, чтобы эти ...единения давали твердый раствор, который в результате раздробления изменил бы ...став. Мне кажется также, что не совсем правильно представлять, что растирание способствует ускорению диффузии внутри решетки. Авторы доклада ссылаются на Зейца. ...ейц писал, что если в кристалле имеется какое-нибудь нарушение, то вследствие диффузии на этой дислокации появляются вакантные узлы. После этого появилось достаточно большое число других работ, которые показывают, что увеличение самодиффузии ... удельной проводимости кристалла, связанное с деформацией, обусловлено миграцией ...атионов и анионов по поверхности.

Ф. Д. Клемент.— Я хотел коснуться общности тех выводов, которые нами ...деланы в докладе. Мы претендуем на их общность только в том смысле, что если кристаллофосфор представляет собой пересыщенный раствор, то тогда раздробление ведет ... его распаду и это в определенных случаях может менять его люминесцентные свойства. Но люминесценция даже не обязательно тушится. Если при данной концентрации кристаллофосфор находился уже в области концентрационного тушения, тогда такое ...астичное выпадение может даже дать повышение яркости. Весь вопрос в том, каково ...остояние термодинамического равновесия при этой температуре. На основании наших ...пытов мы утверждаем, что растирание является фактором, содействующим изменению ...истемы в направлении к равновесному. Если мы получим пересыщенный раствор при ...ысокой температуре и затем резко его охладим, мы в состоянии сохранить существующую систему. Она может быть достаточно устойчивой долгое время. Медленно охлаждаемая система распадается, а резко охлажденная существует. Здесь существенную ...оль играет скорость охлаждения.

Когда мы имеем смесь порошков, которые могут образовывать твердый раствор ...ри комнатной температуре, растирание содействует процессу диффузии в направлении ...озникновения твердого раствора.

Возражение Л. М. Шамовского, который ссылается на работу Бразера, нам кажется ...е убедительным. Вот какие результаты наших опытов, как нам кажется, противоречат ...тверждению Бразера о возникновении особых центров тушения.

Во-первых, характер изменения спектров излучения при раздроблении: ультрафиолетовая часть спектра ослабляется и это ослабление связано с поглощением в выпавшем свободном активаторе.

Во-вторых, разница в поведении изоморфной системы (NaCl-Ag и KCl-Tl), ...де растирание не дает ослабления интенсивности, и неизоморфной системы, где растирание этот эффект дает.

Точка зрения Бразера, что специальные центры возникают только при измельчении, ...остроена очень искусственно. Мы вовсе не утверждаем, что тушение во всех случаях ...бъясняется только предложенным нами механизмом. В докладе подчеркнуто значение ...акого фактора, как увеличение дисперсности системы, и подтверждено опытами, что ...тот фактор тем сильнее, чем меньше значение коэффициента поглощения в полосе ...озбуждения.

Ч. Б. Лущик.— Теория Бразера, которую Л. М. Шамовский предлагает применить для интерпретации данных Клемента и Гиндиной, применима только к рекомбинационной люминесценции. В работе же исследовалась флуоресценция, к которой эта ...еория никак применена быть не может.

А. А. Шишловский.— Работа Н. И. Ивановой представляет большой интерес ... точки зрения выяснения природы центра и его связей с окружающей средой. Из данных автора следует, что во многих случаях влияние анионов имеет такой же характер ... кристаллах, как и в водных растворах. Это означает, что химическими, частично гомеополярными, связями ионов активатора с ионами среды пренебрегать не следует.

Ю. Н. ЖВАПКО, З. Л. МОРГЕНШТЕРН и Л. М. ШАМОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФО́РОВ KJ-In и KJ-Ga *

Известно, что таллий является хорошим активатором для щелочно галоидных фосфо́ров, химические же аналоги таллия в качестве актива торов до сих пор исследованы не были. В настоящей работе получен и исследованы фосфо́ры на основе йодистого калия, с активаторами I и Ga.

Фосфо́ры KJ-Tl, KJ-In и KJ-Ga выращивались в одинаковы условиях — в запаянных кварцевых ампулах в атмосфере водорода. Акти ватор вносился в шихту в виде металла.

При фотовозбуждении кристаллы KJ-In дают желто-зеленое свече ние ($\lambda_{max} \sim 50$ mμ), KJ-Ga — оранжевое ($\lambda_{max} \sim 600$ mμ). Таким обра зом, в ряду активаторов Tl, In, Ga максимум излучения с уменьшение атомного номера смещается в длинноволновую часть спектра.

Введение In или Ga, также как и Tl, приводит к появлению н длинноволновом крае собственного поглощения основания характерны активаторных полос. В фосфо́ре KJ-In наблюдаются полосы с $\lambda_{max} \sim$ ~ 230 mμ и 262 mμ, а при относительно больших концентрация In ($> 3 \cdot 10^{-4}$ % мол) — еще одна слабая полоса с $\lambda_{max} \sim 310$ mμ. В спектр поглощения KJ-Ga обнаружены две интенсивные полосы с $\lambda_{max} \sim 230$ m и 248—249 mμ.

В спектре возбуждения исследованных кристаллов наблюдаются об ласти возбуждения, которые можно сопоставить с полосами поглощени активаторов. Как и в случае KJ-Tl, в этих кристаллах выход свечени резко падает при возбуждении в области сильного роста поглощения ос новного вещества (около 220 mμ), а полосы возбуждения сдвинуты в длин новолновую область относительно полос поглощения активатора.

Квантовый выход свечения KJ-In и KJ-Ga, определенный путем срав нения с KJ-Tl и CsJ-Tl, для которых он уже был измерен**, равен 0,97 дл KJ-In и 0,65 для KJ-Ga при возбуждении $\lambda = 265$ mμ.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
и
Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья

---

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2 (1957).
** З. Л. Моргенштерн, ЖЭТФ, 29, 903 (1955); Изв. АН СССР, Серия фи вич., 21, 544 (1957).

А. Ф. МАЛЫШЕВА

О СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ СУБЛИМАТ-ФОСФÓРОВ *

Полученные сублимацией в вакууме тонкие слои представляют собой ...добный объект для исследования спектральных характеристик как фос...óров, так и чистых несветящихся веществ. Сравнение спектра поглоще...ния фосфóра со спектрами поглощения чистого основания и чистого акти...ватора позволяет проследить за влиянием поля кристаллической ре...шетки основания на энергетические уровни активатора и за влиянием ...недрения активатора на спектры поглощения основания.

В данной работе проведено исследование спектров поглощения и воз...уждения сублимат-фосфóров на основе галоидных солей цезия с таллием ... качестве активатора.

Спектры поглощения чистых солей основания и активатора, получен...ые в данной работе, совпадают с результатами других авторов [1, 2].

Спектр поглощения двухслойной системы «основание + активатор» ...о прогрева представляет собой наложение спектров поглощения компо...ентов. После прогрева, обеспечивавшего возможно более полную диффу...ию активатора в решетку основания, спектр двухслойной системы резко ...еняется. Одновременно с изменением в спектре поглощения появляется ...вечение. В спектре поглощения системы CsCl.TlCl появляется узкая поло...а с максимумом 245—248 mμ, а также полоса с максимумом около 210 mμ. ...налогично фосфóру CsCl.TlCl в спектре поглощения системы CsBr.TlBr ...осле прогрева появляются две полосы с максимумами 215 и 263 mμ. ... отличие от этих двух систем в спектре поглощения фосфóра CsJ.Tl после ...рогрева возникают три новые полосы с максимумами около 240, 270 и ...99 mμ.

Изменение аниона активатора мало влияет на вид и положение полос ...оглощения этих фосфóров. С увеличением концентрации активатора по...ложения максимумов полос в спектре поглощения несколько смещаются ... длинноволновую сторону.

Для исследуемых фосфóров нами были промерены спектры возбужде...ния. Для каждого фосфóра ход кривой спектра возбуждения полностью ...овторяет ход кривой спектра поглощения, обусловленного активатором, ...строившимся в решетку основания.

Мы произвели сопоставление спектров поглощения сублимат-фосфó...ов и соответствующих монокристаллических фосфóров; из полной анало...гии между ними можно сделать вывод об одинаковой природе центров ...юминесценции этих фосфóров.

Институт физики и астрономии
Академии наук ЭССР

Цитированная литература

... Hilsch R., Pohl R., ZS. Phys., 57, 145 (1929); 59, 812 (1930); Pohl R., Acta Physica Polonica, 5, 349 (1936); Schneider E., O'Brian H., Phys. Rev., 51, 293 (1937).

... Fesefeldt H., ZS. Phys., 64, 741 (1930); Hilsch R., Pohl R., ZS. Phys., 48, 384 (1928).

* Подробная статья публикуется в Сб. «Материалы V Совещания по люминес...ценции», Тарту, 1957.

Я. Я. КИРС

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ НА СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОФОСФО́РОВ *

В настоящей работе исследовалось влияние изменения постоянн решетки, вызываемого всесторонним сжатием, на спектры излучения нек торых кристаллофосфо́ров. Была спроектирована и собрана установ для исследования спектральных и яркостных характеристик кристалл фосфо́ров под действием гидростатического давления до 2000 ат. Всест роннее сжатие вызывает сдвиг спектров излучения щелочно-галоидны кристаллофосфо́ров, активированных оловом, в сторону коротких вол Величина сдвига растет симбатно с ростом сжимаемости и постоянно решетки соответствующих оснований. Так, например, у фосфо́ра NaBr-S сдвиг равен 2 mμ, тогда как у RbJ-Sn он равен 7 mμ при 2000 ат прил женного давления. Исследовалось также влияние давления на спектр излучения фосфо́ров KCl-Tl и (Zn, Cd)S-Ag. Сделана попытка определи влияние всестороннего сжатия на яркость фосфо́ра KJ-Sn в области те пературного тушения.

Влияние давления на энергетические уровни частицы активатора исто ковывается нами при помощи метода потенциальных кривых в конфиг рационных координатах, с использованием термодинамического прибл жения, впервые примененного Вильямсом. Наблюдаемые под действием да ления сдвиги спектров излучения щелочно-галоидных кристаллофосф ров, активированных оловом, сравниваются нами со сдвигами спектрал ных характеристик в гомологических рядах соответствующих фосфо́ро Из сравнения следует, что замена одних частиц другими в гомологически рядах оснований фосфо́ров и связанное с этой заменой изменение постоя ной решетки в этих рядах оснований действуют на спектральные хара теристики включенного в основание активатора (Sn) в противоположны направлениях.

Нами изучено также влияние температуры на спектры излучения фосф ров NaBr-Sn, KCl-Sn, KBr-Sn. Повышение температуры приводит к расшир нию полос излучения и их сдвигу в коротковолновую сторону. Из опытов всестороннему сжатию, однако, следует, что термическое расширен решетки должно приводить к сдвигу спектров излучения в сторону дли ных волн. Для объяснения наблюдаемого эффекта мы предположим, ч сдвиг в сторону длинных волн при термическом расширении решетки пер крывается значительно более сильным сдвигом в коротковолновую стор ну, вызываемым взаимодействием иона активатора с динамической соста ляющей внутрикристаллического поля.

Институт физики и астрономии
Академии наук ЭССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Ю. Н. ЖВАНКО, З. Л. МОРГЕНШТЕРН и Л. М. ШАМОВСКОГО; А. Ф. МАЛЫШЕВОЙ; Я. Я. КИРСА

Ф. Д. Клемент.— Мне хотелось бы обратить внимание на значение резуль тов, доложенных Я. Я. Кирсом, с точки зрения тех двух концепций, о которых зд говорилось: активатор находится в узлах решетки или на межблочных повер ностях. Речь идет о всестороннем сжатии кристаллов. Из данных Кирса вытекает пар лелизм между величиной смещения спектра излучения кристаллов и величиной коэф циента всестороннего сжатия. По нашему мнению, этот параллелизм легко объясняе тем, что если кристаллы сильно сжать, то вкрапленные в основание активаторы окажу теперь подвергнутыми большему влиянию со стороны поля решетки, чем до сжат С точки зрения нахождения активатора на межблочных поверхностях такой парал лизм не так легко поддается объяснению.

Н. Е. Лущик.— Нам кажется, что результаты, приведенные в докладе тт. Жв ко, Моргенштерн и Шамовского, представляют большой интерес. Все данные, излож ные докладчиками, могут быть легко интерпретированы с точки зрения зейтцевс модели кристаллофосфо́ра.

---

* Часть материала более подробно опубликована в Трудах ИФА АН ЭССР, 108 (1956).

Полученные нами данные о спектрах поглощения, возбуждения и излучения кри-таллофосфóров KCl-In и KBr-In также укладываются в эту схему.

Основные переходы следует приписать ионам In^+, расположенным в узлах кри-таллической решетки. Переходу $^1S_0 - {}^3P_1$ в кристалле KCl соответствует полоса максимумом у 228 mμ, интеркомбинационному переходу $^1S_0 - {}^1P_1$—полоса ~ 282 mμ. риводимая таблица показывает, что в свободном ионе In^+ мы имеем более линноволновые переходы, чем в ионе Tl^+. Такое же относительное расположение

Переход	Состояние иона	Энергия переходов, eV			
		In^+	Sn^{2+}	Tl^+	Pb^{2+}
$^1S_0 - {}^3P_1$	Свободный ион	5,40	6,83	6,46	7,95
	Ион в KCl	4,30	4,31	5,10	4,54
$^1S_0 - {}^1P_1$	Свободный ион	6,82	9,86	9,35	11,76
	Ион в KCl	5,43	5,34	6,22	6,31

олос сохраняется и при введении ионов в решетку KCl. Аналогичная закономер-ость наблюдается и для пар ионов Sn^{2+} и Pb^{2+}, а также Cu^+ и Ag^+.

Е. И. Блажнова.— Работы по сублимированным пленкам представляют боль-юй интерес как для решения ряда задач по физике твердого тела, так и с чисто практи-еской стороны (для экранов с большой разрешающей способностью и др.).

В лаборатории люминсфоров нашего Института ведутся работы по исследованию леннок на основе ZnS. Нами получены пленки ZnS-Zn, ZnS-Cu, ZnS-Mn, ZnS-P nS-ZnSe для экранов диаметром 10 и 18 см.

Исследовались их спектры катодолюминесценции, инерционность, яркость в усло-иях электронного возбуждения. Яркость пленок ZnS-Zn составляет 3 msb при напряже-ии на аноде 6 kV и токе 1 μA $см^{-2}$. Проведено сравнение спектров люминесценции характеристик инерционности и яркости пленочных люминофоров с аналогичными арактеристиками порошковых люминофоров. Обнаружена аналогия в спектрах атодолюминесценции пленок и порошков. Характер затухания свечения пленок и орошков одинаков, парциальные времена высвечивания пленок существенно ороче. Толщина исследованных нами пленок составляла 0,1÷2 μ.

А. А. Шишловский.— Тождество спектров поглощения сублимат-фосфó-ов и сбъемно-активированных монокристаллов, приведенное к докладе А. Ф. Малыше-ой, является убедительным доказательством того, что и в сублимат-фосфóрах ионы ктиватора находятся в узлах решетки. Для водных растворов тождество спектров по-лощения также имеет место. Следует исследовать спектры люминесценции, которые олее чувствительны к ближнему порядку катиона активатора.

З. Л. Моргенштерн.— Интерпретации полученных результатов мы не аем в докладе намеренно, так как его авторы стоят в этом вопросе на различных по-ициях. Я полагаю, что In и Ga, как и в случае активатора Tl, замещают катион осно-ания, т. е. находятся в узле решетки. По-видимому, здесь также осуществляются пе-еходы, аналогичные переходам в свободном ионе In^+ или Ga^+, как это имеет место ия KCl-In и KBr-In на основании данных, приведенных Н. Е. Лущик.

В спектре излучения фосфóров, активированных In и Ga, как и в фосфóрах, активи-ованных Tl, мы наблюдали одну полосу; в спектре поглощения In имеется три полосы, в спектре Ga — две. Полосы поглощения в случае In и Ga не симметричны, они езусловно слсжные, т. е. соответствующие им уровни сильнее расщепляются, чем случае Tl, хотя из общих соображений должно было бы быть как раз наоборот.

Ю. Н. Жванко.— Сама идея активации щелочно-галоидных фосфóров метал-ами исходит из гипотезы Шамовского о двояком распределении активатора. Из практи-і синтеза монокристаллов известно, что лучше всего растет чистый кристалл. Мы ре-или попытаться найти эффективный активатор, который в малых добавках давал бы льшую эффективность люминесценции. Это было сделано; мы использовали очень ло растворимые в решетке вещества — металлы.

Двоякое распределение активатора и эффективность для люминесценции только сти его, расположенной на блоках, доказывается опытами по введению металличе-ого In и InJ, когда при одинаковой молярной концентрации In фосфóр с металличе-им In дает более эффективные полосы поглощения, чем InJ.

В своих взглядах на фосфóр как микрогетерогенную систему с двояким распреде нием активатора мы не одиноки. Недавно появилась работа Ошима, Нагано и На-ва (Chem. Phys., 23, 1721 (1955)). Исследуя систему KCl-Mn методом парамагнитного зонанса, авторы нашли, что Mn находится в двух состояниях, причем для люминес-нции эффективно только одно, находящееся не в состоянии атомной дисперсии.

А. Ф. Малышева.— Сопоставление спектров поглощения монокристалли-ских фосфóров и сублимат-фосфóров того же состава приводилось для того, чтобы казать, что если в монокристаллах полосы поглощения обусловлены ионами акти-тора, расположенными в узлах катионов кристаллической решетки основания, то сублимат-фосфóрах ионы активатора должны располагаться аналогичным образом, е. сублимат-фосфóры не являются чисто поверхностно-активированными фосфóрами.

А. П. ИВАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СВЕЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СРЕД *

Исходя из приближенных представлений о непрерывном изменен рассеяния, поглощения и излучения в зависимости от толщины слоя, получили формулы, характеризующие интенсивность люминесценции п измерении ее как со стороны падения возбуждающего света, так и с пр тивоположной стороны. Выведенные выражения применимы не толь при возбуждении люминесценции ультрафиолетовым светом, но и п возбуждении элементарными частицами (α-, β-частицы).

В работе выявлены закономерности зависимости свечения от диспе сности среды, показателей поглощения и преломления, толщины сл и т. д. Установлено также, что при применении разных источников во буждения размельчение порошка люминофора приводит в одних случа к возрастанию яркости свечения, в других — к падению. Изучен вопр о нахождении оптимальных условий, определяющих максимальную и тенсивность люминесценции. Результаты исследования дают возможнос по измеряемому спектру и выходу судить об истинном спектре выходе люминесценции вещества. Одновременно с расчетом данн задача решалась и экспериментально. Объектами исследования являли порошки стекла ЖС-9 с размерами частиц в интервале 5 ÷ 1000 Монохроматическое возбуждающее излучение выделялось двойн кварцевым монохроматором в интервале 230 ÷ 365 mμ. Полученные э периментальные данные говорят о неплохом соответствии между резул татами теории и опыта, о пригодности данной модели расчета к порошк образным люминофорам.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. П. ИВАНОВА

Б. Д. Рыжиков.—Автор совершенно правильно отметил важность поставл ной задачи. Решение этой задачи представляет интерес для широкого круга исследо ний, в частности для изучения трибогашения. Хочу отметить только, что при разме чении фосфо́ров падение яркости происходит не только в результате увеличения рас яния и деформации, но и по другим причинам, например из-за распада твердого раст ра, возникновения дополнительного поглощения и т. п.

В работе приводится ряд данных, безусловно представляющих интерес для экс риментаторов. Однако предложенный автором метод не может быть применен для пр тически важных случаев, т. е. для частиц с размерами меньше 15 μ. Именно с таки частицами чаще всего приходится иметь дело. Для частиц малых размеров необходи учитывать диффракционные явления, изменение рассеяния от длины волны. Кро того, для сред с большим поглощением или сильным рассеянием нужно учитывать менение выхода люминесценции от интенсивности возбуждающего света. Величи константы рассеяния, выраженную через показатель преломления n, для порош образных частиц можно определить только в некоторых случаях. В общем случа можно оценить только приближенно, да и то с большими трудностями. Величина, рактеризующая размеры частиц, не учитывает дисперсности реальных порошк Поэтому не ясно, какую же величину надо подставлять в формулу: средний раз частиц или же какой-нибудь эффективный размер, и как быть в том случае, если кр талл имеет неправильную форму и его размеры в разных направлениях различн

А. П. Иванов. — Я согласен с замечанием т. Рыжикова, что данные расч применимы к порошкам с размерами частиц, не меньшими 1 μ при исследовании в димой и близкой у.-ф. областях, ибо условия диффракции и интерференции в на модели не учитывались. Ясно, что необходимо создать теорию, применимую к ра ивающим средам с мелкими частицами.

Вопрос о нахождении среднего размера частиц мы рассматривали и выясни что нужно брать среднеарифметический размер частиц.

Задача об определении констант рассеяния и поглощения рассматривалась ря авторов (М. М. Гуревич, Б. И. Степанов, Ю. И. Чекалинская, О. П. Гирин, З. В. Ж кова). Установлена возможность определения этих параметров на основании измере отражения и пропускания рассеивающих слоев.

---

* Подробные материалы настоящего исследования опубликованы в ЖЭТФ, 275 (1954); **30**, 196 (1956), и в «Оптике и спектроскопии», **2**, вып. 12 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. К. ТРОФИМОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АКТИВАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПО СПЕКТРАМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В основе явления диффузии твердых тел лежит, как известно, представление о подвижности их частиц. Когда амплитуда колебания частицы около некоторого узла кристаллической решетки становится достаточной для разрыва сил связи, появляется возможность ее отделения. Если такие частицы двух кристаллических фаз находятся в этот момент в непосредственной близости одна от другой (порядка нескольких ангстрем), то они могут обменяться местами. Такому обмену способствуют высокие температуры и дефекты строения кристаллической решетки.

Образование кристаллофосфо́ров также связано с процессом диффузии атомов активатора в кристаллическую решетку вещества основы. Это показано, например, в работах Клемента [1] и Ивановой [2] для сублимат-фосфо́ров на основе галоидов щелочных и щелочно-земельных металлов, активированных таллием. Они показали также, что температура диффузии активатора будет тем ниже, чем меньше радиус его иона и чем ниже температура плавления кристаллической основы, т. е. температура разрыхления решетки. В этих работах, а также в работе Клемента и Прибытковой [3] была показана возможность исследования диффузии активатора в кристаллах по спектрам люминесценции.

В одной из работ автор совместно с Толкачевым [4] показали возможность использования линейчатых спектров люминесценции для качественного наблюдения кинетики некоторых процессов в твердых фазах, сопровождающихся изменением кристаллической структуры. В процессе кристаллохимических превращений при наличии нескольких твердых фаз имеются все условия для диффузии атомов активатора в любую из фаз системы с образованием фосфо́ра. Спектры люминесценции будут наиболее правильно отражать действительную картину кристаллохимических превращений тогда, когда концентрация активатора во всех твердых фазах будет одинаковая. Отсюда следует, что при наблюдении таких превращений по спектрам люминесценции желательно учитывать поведение активатора в системе твердых фаз в смысле относительной способности его диффундировать в различные кристаллические решетки. Кроме того, вопрос о диффузии активаторов представляет большой самостоятельный научный интерес.

В этой связи интересно знать «относительное сродство» вводимого активатора к той или иной кристаллической основе. Под «относительным сродством» мы подразумеваем способность к образованию фосфо́ра, определяемую как природой активатора, так и различными свойствами кристаллического вещества основы. Возможность образования фосфо́ра связана прежде всего со способностью атомов активатора при диффузии изоморфно замещать катионы или занимать вакантные катионные позиции кристаллической решетки основы. Этот процесс будет зависеть главным образом от межионных расстояний кристалла основы фосфо́ра и от соотношения радиусов катионов основы и активатора.

Настоящее исследование посвящено диффузии европия и самария,

поскольку именно эти элементы были в основном использованы в качест активаторов при люминесцентном методе наблюдения кристаллохимич ких превращений [4].

Первые наблюдения диффузии европия в кристаллических веществ по спектрам люминесценции производились нами для прокаленной сме фосфóра MgO-Eu с неактивированной ThO_2. Смесь этих веществ (в весов отношении 1 : 1) тщательно растиралась и прокаливалась при температу 1000° в течение 30 мин. Фотографирование спектров люминесценции так смеси показало, что при прокаливании ее исчезает спектр MgO-Eu, а вмес него появляется спектр ThO_2-Eu. Такое превращение спектров можн объяснить только диффузией атомов активатора (Eu) из решетки Mg в решетку ThO_2. Чтобы убедиться в наличии такого процесса, мы пр извели химическое разделение прокаленной смеси MgO-Eu + ThO_2 н окислы и исследовали спектры люминесценции последних. Такое разд ление было возможно благодаря хорошей растворимости в крепкой сол ной кислоте MgO и полной нерастворимости в ней ThO_2. Разделенны окислы подверглись вторичной прокалке. Фотографирование спектр люминесценции разделенных таким способом окислов показало, что ве европий, несмотря на его хорошую растворимость в крепкой соляной кисл те, теперь уже сосредоточен на ThO_2. Сама возможность химического ра деления окислов путем растворения их прокаленной смеси показыва отсутствие между ними химического взаимодействия при температуре пр каливания 1000°.

Эти опыты поставили перед нами ряд задач, связанных с диффузие редкоземельных активаторов в различных кристаллах. В первую очеред нас интересовало направление и температура диффузий этих активатор в бинарной смеси различных кристаллов, как некоторая характеристи «относительного сродства» активаторов. Для этого была исследована спектрам люминесценции диффузия Eu и Sm в различных механически смесях кристаллических порошков фосфóров и чистой основы путем пр каливания этих смесей при различных температурах. Из очень большо числа кристаллических веществ, могущих служить основой фосфóр для исследования диффузии Eu и Sm мы использовали соединения, ук занные в таблице.

Кристаллохимические характеристики использованных соединений

Соединение	Кристаллич. структура	Радиус катиона	t плавл, °С	Отношение абсолютны температур образовани фосфóра и плавления основы
CaF_2	Кубич. типа CaF_2	1,04	1360	0,72
SrF_2	То же	1,20	1190	0,87
BaF_2	» »	1,38	1280	0,95
$CaSO_4$	Ромбоэдрическая	1,04	1450	0,74
$Ca_3(PO_4)_2$	То же	1,04	1670	—
ThO_2	Кубич. типа CaF_2	0,95	2800	0,18
$CaMoO_4$	Тетрагон.	1,04	1600	0,30
$CaWO_4$	То же	0,04	1600	—
LaF_3	Гексагон.	1,04	1400	0,57
La_2O_3	То же	1,04	2315	0,37
SnO_2	Тетрагон.	0,67	1127	—

Выбор веществ определился наложенными нами условиями, а именн 1) вещества должны давать с Eu и Sm фосфóры с яркими линейчатыми спек рами, чтобы облегчить наблюдение эффекта диффузии; 2) значения радиус катионов этих веществ должны быть по возможности близкими к радиус ионов Eu^{3+} (0,97) и Sm^{3+} (0,97), чтобы обеспечить изоморфное внедрени

лейка

аду А. К. Трофимова



Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Спектры люминесценции: *1* — $CaMoO_4$-Eu; *2* — смеси $CaMoO_4$-Eu + ThO_2, прокаленной при: *а* — 700°, *б* — 800°, *в* — 900°, *г* — 1000°, *д* — 1100°, *е* — 1200°, *ж* — 1300°; *3* — ThO_2 - Eu

Рис. 2. Спектры лиминесценции: *1* — CaF_2-Eu; *2* — смеси CaF_2-Eu + $CaMoO_4$, прокаленной при: *а* — 700°, *б* — 800°, *в* — 90°, *г* — 100°, *д* — 1100°; *3* — $CaMoO_4$-Eu

тиватора в кристаллическую решетку основы; 3) кристаллические руктуры веществ должны быть по возможности различными, чтобы жно было проследить влияние этого фактора на диффузию активатора; желательно, чтобы выбранные кристаллические вещества не вступали но с другим в химическое взаимодействие, так как иначе последнее будет труднять наблюдение эффекта диффузии; 5) температуры плавления ществ должны быть по возможности высокими, чтобы можно было овести исследование в широком интервале температур. Интересующие ас свойства выбранных веществ приведены в таблице.

Из этих соединений были приготовлены фосфо́ры с Eu и Sm при оптимальой температуре прокаливания, соответствующей их максимальной яркости. онцентрация активатора для всех фосфо́ров составляла $5 \cdot 10^{-2}\%$. Все осфо́ры обладали достаточной яркостью и имели линейчатый спектр юминесценции. Неактивированными основами служили те же соединеия, прокаленные при температуре, отвечающей оптимальной температуре рокаливания фосфо́ра на основе аналогичного соединения.

Из всех заготовленных таким способом фосфо́ров и неактивированных снов приготовлялись механические смеси (в молярном отношении 1 : 1) о всех возможных парных комбинациях: фосфо́р—неактивированная снова. Только для исследования диффузии европия было приготовлено 10 качественно различных механических смесей, среди которых каждая месь повторялась по принципу:

$$\text{A-Eu} + \text{B},$$
$$\text{B-Eu} + \text{A},$$

де A и B — качественно различные основы. Отдельные порции каждой меси прокаливались затем в течение 30 мин при температуре 700÷1300° ерез каждые 100°.

Фотографии спектров люминесценции показали, что все смеси можно азделить на две группы: смеси с неизмененным и смеси с измененным пектром люминесценции после их прокаливания. На рис. 1 приведена для римера фотография спектров люминесценции $CaMoO_4$-Eu(*1*), смеси $CaMoO_4$-Eu+Eu+ThO_2, прокаленной при различных температурах (*2*), и ThO_2-Eu(*3*). Из этих спектров видно, что Eu диффундирует в направлении $CaMoO_4 \rightarrow$ $\rightarrow ThO_2$ и что процесс для данной пары кристаллов начинается при темпеатуре прокаливания 1100°. Из этого мы заключаем, что «относительное родство» европия к кристаллической решетке ThO_2 больше, чем к решетке $CaMoO_4$. Однако относительно других (не ThO_2) выбранных нами веществ вропий может иметь бо́льшее сродство к решетке $CaMoO_4$; например, вропий диффундирует из CaF_2-Eu в $CaMoO_4$. В этом случае процесс идет направлении $CaF_2 \rightarrow CaMoO_4$, но при более низкой (700°) температуре, ак это видно из фотографий спектров люминесценции смеси CaF_2-Eu+ +$CaMoO_4$ на рис. 2.

Таким образом, по характеру изменения спектров люминесценции каждой из пар можно было установить наличие самого факта диффузии ктиватора, ее направление и температуру начала процесса. Результаты акого исследования приведены на рис. 3, на котором стрелки указывают аправление диффузии активатора в механической смеси двух кристалических веществ.

Во всех случаях нами наблюдались тождественность в поведении евопия и самария при их диффузии в различных кристаллах.

Из приведенной на рис. 3 схемы видно, что «акцепторами» редкоземельых активаторов являются кристаллические структуры: ThO_2, $CaMoO_4$, LaF_3, SnO_2, $CaWO_4$ и La_2O_3. Особенно хорошими «акцепторами» среди них вляются ThO_2 и $CaMoO_4$. Среди выбранных нами соединений совсем е обладали акцепторной способностью CaF_2, SrF_2, BaF_2, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, что не исключает возможности наличия у последних оединений такого свойства относительно других, не исследованных здесь

веществ. По-видимому, связь между акцепторной способностью вещества и его кристаллической структурой отсутствует, так как среди веществ, обладающих и не обладающих таким свойством, имеются представители различных классов симметрии. Причину различия акцепторных свойств исследованных нами веществ, по-видимому, следует искать в различии их химической природы.

Характерно, что во всех наблюдаемых нами случаях диффузия Eu и Sm происходила только в одном направлении для любой из пар кристаллов в выбранном интервале температур 700÷1300°. Это обстоятельство заставляет думать, что процесс диффузии активатора определяется термодинамическим состоянием системы кристалл—активатор. Мы считаем, что способность Eu и Sm к диффузии из одной кристаллической решетки в другую находится в связи с явлениями теплового разрыхления этих решеток. Подтверждением этому является, во-первых, примерно постоянная температура начала диффузии активаторов для большинства «акцепторов», а именно:

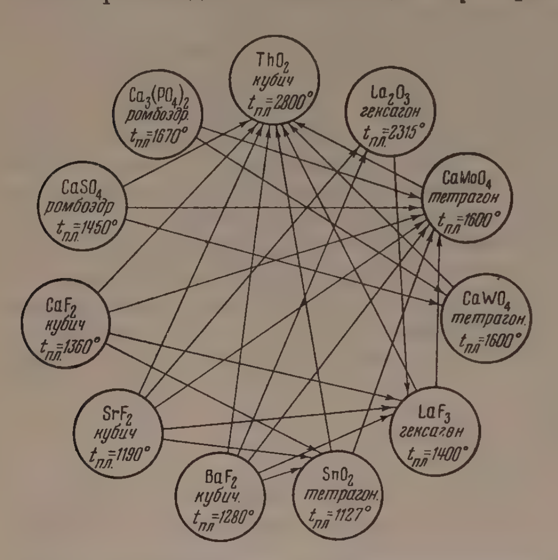


Рис. 3. Схема направлений и температуры начала диффузии активатора в механической смеси двух кристаллических веществ при прокаливании смеси

для ThO_2 около 1100°,
для $CaMoO_4$ около 700°,
для La_2O_3 около 800°,
для SnO_2 около 1200°,

во-вторых, для «акцепторов» характерно, как правило, низкое значение (ниже 0,50) отношения абсолютных температур образования фосфо́ра и плавления основы, а для остальных веществ высокое (выше 0,50) значение этого отношения, как это видно из таблицы.

Для многих пар кристаллов в исследованном интервале температур их прокаливания (700÷1300°) мы не обнаружили диффузии Eu или Sm по спектрам люминесценции. Такие пары на рис. 3 не соединены стрелками.

Перечисленных выше фактов, конечно, еще недостаточно для однозначного объяснения причин различной акцепторной способности кристаллов. Все же, вероятно, уместно связывать это свойство кристаллов в первую очередь с температурным фактором, так как для процесса диффузии в твердых телах, как было сказано выше, энергия разрыхления кристаллической решетки играет очень большую роль.

Автор приносит искреннюю благодарность П. П. Феофилову за постоянный интерес к настоящей работе и многие ценные указания.

Цитированная литература

1. Клемент Ф. Д., ДАН СССР, 46, 295, (1945).
2. Иванова Н. И., Диссертация.— ЛГУ, 1952.
3. Клемент Ф. Д., Прибыткова Н. Н., Вестник ЛГУ, *4—5*, 38 (1946).
4. Трофимов А. К., Толкачев С. С., Вестник ЛГУ, *4*, вып. 1, 102 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. К. ТРОФИМОВ и С. С. ТОЛКАЧЕВ

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД НАБЛЮДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ*

Настоящая работа посвящена выяснению возможности использования инейчатых спектров люминесценции для качественного наблюдения кинетики некоторых процессов в твердых фазах, сопровождающихся изменением кристаллической структуры: образования смешанных кристалюв в системе CaF_2—SrF_2, полиморфного превращения γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ химических реакций. В последнем случае представлены три основных ипа реакций: разложения—термический распад $Al_2(SO_4)_3$, соединения — бразование $MgAl_2O_4$, $BeAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$, а также алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов и реакция замещения — образование $MgAl_2O_4$ из $BeAl_2O_4$ и MgO.

Использованный в настоящей работе метод заключается в фотографиовании спектров люминесценции отдельных образцов фосфóров, активированных редкими землями (Eu или Sm) или хромом и приготовленных на снове веществ, участвующих в кристаллохимических превращениях.

Результаты наблюдений упомянутых выше процессов, полученные по пектрам люминесценции, подтверждаются контрольным рентгеновским етодом и в основном согласуются с известными литературными данными.

Примененный нами люминесцентный метод имеет преимущества перед ругими методами, в частности перед рентгенографическим, заключающиеся в быстроте и простоте его выполнения. Чувствительность спектров юминесценции к локальным кристаллохимическим изменениям веществ может сделать этот метод в некоторых случаях незаменимым.

Применение этого метода, однако, ограничено некоторыми особенностями кристаллофосфóров, связанными главным образом с их общими войствами. Например, этот метод пригоден лишь для неокрашенных веществ, так как окраска основы фосфóра вызывает неактивное поглощение озбуждающего света. Существенным ограничением является также неравномерное распределение активатора в реагирующей твердофазной меси. Этот вопрос связан с диффузией активатора в различных кристаличеcких веществах и ему посвящен специальный доклад одного из авторов (см. стр. 758).

Полученные результаты не представляют собой еще окончательно азработанный люминесцентный метод, они лишь показывают, что спектры юминесценции в некоторых случаях можно использовать параллельно другими методами для качественного контроля за фазовым составом реагирующих твердых кристаллических веществ.

* Подробная статья опубликована в Вестнике Ленинградского гос. университета, , вып. 1, 102 (1957).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ А. К. ТРОФИМОВА; А. К. ТРОФИМОВА и С. С. ТОЛКАЧЕВА

З. А. Трапезникова.— Метод изучения реакций, происходящих в твердой фазе при образовании кристаллофосфо́ра, при помощи наблюдения изменения спектров редкоземельных ионов оригинален и очень интересен. Желательно более детальное выяснение причин, почему при смешении двух веществ редкоземельный ион имеет тенденцию не распределяться между двумя веществами, а избирательно переходить в одно из веществ, главным образом в вещество с более высокой температурой плавления. Желательно также исследовать, нет ли взаимодействия между двумя редкоземельными веществами при одновременном введении их в кристаллофосфо́ры и как это взаимодействие зависит от природы аниона соединения.

С. В. Грум-Гржимайло.— Разработанный А. К. Трофимовым интересный и ценный метод желательно применить при синтезе корундов и рубинов. Для определения качества шихты важно знать t перехода γ-модификации Al_2O_3 в α-модификацию. Метод может оказаться весьма ценным при синтезировании больших кристаллов шпинели (для определения качества шихты).

Т. В. Коровкина.— В работе докладчика был применен метод изготовления метасиликатов щелочноземельных металлов ($CaO.SiO_2$, $BaO.SiO_2$ и $SiO.SiO_2$) по реакции: SiO_2-Eu$+MeCO_3 \rightarrow MeO.SiO_2$-Eu $+ CO_2$. При этом первоначально прокаливался при $t = 1300°$ SiO_2-Eu, который затем смешивался с соответствующим карбонатом и подвергался вторичной термической обработке при $t = 200 \div 1200°$. По предположениям докладчика при этих условиях указанная выше реакция обеспечивает получение чистого метасиликата щелочноземельного металла, в котором исследуется диффузия активатора Eu или Sm.

Наши работы в этом направлении показали, что чистые матасиликаты подобным образом получить нельзя, так как предварительная термическая обработка SiO_2-Eu очень сильно снижает его реакциеспособность. Для получения чистого $MeO.SiO_2$ без примесей свободных окислов и других силикатов (2 $MeO.SiO_2$ и др.) требуется SiO_2 с хорошей реакциеспособностью (лучше SiO_2-гель), хорошее смешение всех участвующих в реакции компонентов и t прокалки $1200 \div 1300°$.

Поэтому мы считаем, что докладчик использовал не чистый метасиликат щелочноземельных металлов, а смесь силикатов и не прореагировавших исходных окислов. Тогда полученные им линейчатые спектры излучения не будут спектрами $MeO.SiO_2$, а красный цвет излучения позволяет предполагать, что они скорее всего относятся к SiO_2-Eu^{3+}.

По данным, полученным в нашей лаборатории, метасиликаты Sr и Ba имеют полосу излучения в желто-зеленой области спектра, а полоса излучения $CaO.SiO_2$-Eu лежит в синей области. Красное свечение у $BaO.SiO_2$-Eu наблюдается лишь при наличии непрореагировавшего BaO; в этом случае появляется второй максимум на спектральной кривой ($\lambda_{max} = 590$ mμ).

А. К. Трофимов.— Высказанные здесь пожелания мы учтем в дальнейшей работе. Прокаливание SiO_2 до 1300° было необходимо, так как при этой температуре получается хороший фосфо́р SiO_2-Eu.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. И. АГРАНЯН и Н. В. ГОРБАЧЕВ

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СВЕТЯЩИХСЯ МУЛЬТИПЛИКАЦИОННЫХ КРАСОК И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ПРИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КИНОСЪЕМКАХ

1. Применение светящихся составов на киностудиях для съемок задерживалось из-за отсутствия производства светящихся красок, приборов для ультрафиолетового облучения и специальных съемочных светофильтров.

При проведении первых люминесцентных съемок киностудиями научно-популярных фильмов в Ленинграде и Москве были использованы светящиеся акварельные и гуашевые краски, разработанные нами* для применения в живописи и в архитектурном проектировании [1]. Однако для рационального применения светящихся составов в кинематографии требуется специальная палитра светящихся красок и разработка новой техники применения их для осуществления тех или иных художественных задач. Особенно высокие требования предъявляются к светящимся мультипликационным краскам, предназначенным для рисования на целлулоиде.

Качество мультипликационных фильмов в значительной степени зависит от их красочности; поэтому возможность получения на кинопленке при помощи светящихся красок чистых насыщенных цветов имеет существенное значение. Светящиеся краски позволяют получать на кинопленке повышенные яркости отдельных деталей изображения с сохранением интенсивной цветовой окраски, что значительно облегчает получение при комбинированных съемках различных световых эффектов.

Основными требованиями, предъявляемыми к светящимся мультипликационным краскам, кроме высоких световых и цветовых характеристик, являются также: хорошая растекаемость на целлулоидном листе, укрывистость, хорошая адгезия к целлулоиду, минимальный отлип при повышенной влажности, быстрое высыхание, эластичность и обратимость красочного слоя.

Большие затруднения при люминесцентных съемках вызываются тем, что многие обычные краски выгорают под влиянием ультрафиолетовых лучей, а целлулоид, обычно служащий подложкой для изображения персонажей, не стандартен и обладает голубой флуоресценцией различной интенсивности.

Для решения указанных задач, по заданию студии «Союзмультфильм» была проведена экспериментальная работа по изготовлению палитры светящихся мультkрасок и разработаны были методы применения их в художественных мультипликационных кинокартинах.

2. Трудность изготовления требуемой палитры светящихся красок в первую очередь вызывается недостаточным ассортиментом люминофоров. Основным исходным сырьем для приготовления светящихся красок являются цинк-сульфидные и кадмий-сульфидные люминофоры, выпускае-

* Авторское свидетельство № 76789 от 30/VII 1949 г. Эти краски выпускаются заводом «Красный художник».

мые заводом «Красный химик» и люмоген Харьковского завода химически[х] реактивов.

Разработанные нами адсорбционные органические светящиеся пиг[-] менты * и краски, обладающие достаточной яркостью, приготовленные и[з] этих пигментов, в палитру светящихся мульткрасок не были включены из-за плохой адгезии к целлулоиду, хотя для многих декоративных целе[й] и кинопостановок они оказались вполне пригодными. Следует заметить, что указанные органические пигменты могут быть изготовлены в виде шелковой или шерстяной светящейся пыли, которая при нанесении е[е] в сухом виде на липкую поверхность создает впечатление рельефных све[-] тящихся вышивок и аппликаций.

Краски, приготовленные только из люминофоров, в смешанном све[-] те (ультрафиолет с белой подсветкой) кажутся мало насыщенными из-за отражения ими белого света. Добавлением пигмента можно увеличить насыщенность и даже изменить цветовой тон светящейся краски. При этом из одного и того же люминофора можно получить несколько вариантов цвета.

При выборе пигментов для мульткрасок мы исключили такие пигменты, как крон желтый, марс желтый и подобные им, не выдерживающие смешения с светосоставами, содержащими сернистые соединения. Исключены были также пигменты, содержащие гидраты железа, например охра, сиена и другие, которые заметно тушат люминесценцию кристаллофосфо́ров. Исходя из этого, а также учитывая ассортимент выпускаемых нашей промышленностью пигментов [2], мы выбрали для испытаний соответствующие минеральные и органические пигменты, при помощи которых нами было выполнено 100 контрольных выкрасок. Анализ результатов испытаний этих выкрасок и опытные киносъемки позволили выбрать наилучшие пигменты для составления палитры мульткрасок.

Различные виды связующих также были подвергнуты всесторонним испытаниям. Для изготовления светящихся водорастворимых мульткрасок мы рекомендуем связующее в виде мочевиноформальдегидной смолы, стабилизованной аммиаком, с добавлением 15 ÷ 18% этиленгликоля. Учитывая, что декорации, предназначенные для мультсъемок, пишутся не только обычными гуашевыми, но иногда и масляными красками, а светящимися красками изображаются лишь отдельные элементы этих декораций, мы разработали также рецептуру масляно-лаковых светящихся красок, предназначенных для дорисовок по масляным краскам. В качестве связующего для них мы рекомендуем акрилфисташковый масляный лак, состоящий из полибутилакрилата, фисташковой смолы и скипидара с добавлением отбеленного льняного масла. Это связующее дает устойчивую к свету, хорошо пропускающую ультрафиолет эластичную пленку. Оба типа мультипликационных красок — водорастворимые и масляно-лаковые — могут быть использованы также для любых живописных и декоративных работ.

В результате проведенной нами работы была получена палитра светящихся мульткрасок, состоящая из 24 цветов, хорошо воспроизводимых на трехслойной цветной кинопленке. Десять красок палитры, представляющие собой смеси люминофоров и пигментов, предназначаются для получения насыщенных цветов при съемке в смешанном свете. Следующие десять красок тех же цветов изготовлены без добавления пигментов и предназначаются главным образом для съемок при одном ультрафиолетовом облучении. В палитре имеются также белая, серая и две коричневых краски. Как показал опыт двухлетней эксплуатации, эти краски вполне удовлетворяют требованиям мультсъемок**. Они обладают хорошей ад[-]

* Авторское свидетельство № 102512 от 14/V 1956 г.

** В настоящее время эти краски освоены в производстве на студии «Союзмульт[-] фильм».

езией к целлулоидному листу, достаточно эластичны, обратимы, быстро охнут.

Палитра светящихся мульткрасок составлена таким образом, чтобы при одних и тех же условиях облучения и освещения можно было получать на кинопленке при одной и той же экспозиции все основные цвета одновременно. Состав и цветовые характеристики палитры светящихся мульткрасок приведены в табл. 1. На рис. 1 приведен цветовой график МКО с указанием на нем положений цветов палитры светящихся мульткрасок.

Таблица 1

Состав и цветовые характеристики светящихся мультипликационных красок

№ п/п	Цвет	Светосостав	Пигменты	Цветовые координаты		Доминир. длина волны, mμ	Чистота, %	Светлота, %
				X	Y			
1	Красный	К-53	Лак-рубин СК	0,678	0,305	624	94	14
2	Оранжевый	ФК-102	Кадмий оранжевый	0,641	0,338	608	94	31
3	Желтый	Люмоген желтый+Л20	б/п	0,537	0,444	588	96	71
4	Зеленовато-желтый	Люмоген желтый	б/п	0,466	0,488	576	90	73
5	Зеленый	Люмоген желтый+ +ФК-106	Лак-фональ зеленый основной	0,315	0,639	552	96	65
6	Голубовато-зеленый	ФК-106	Лак бирюзовый	0,160	0,454	501	66	64
7	Голубой	К-10	Лак голубой на гелиогене и прямой белый	0,160	0,259	486	54	41
8	Синий	К-10	Кобальт 255	0,136	0,149	478	65	19
9	Фиолетовый	ФК-102+К-5	Лак-фональ фиолетовый	0,181	0,069	444	25	14
10	Пурпуровый	То же	Лак-рубин СК	0,202	0,080	435	9	5
11	Красный	ФК-102	б/п	0,615	0,367	601	95	42
12	Оранжевый	Л-20	б/п	0,568	0,410	593	91	52
13	Желтый	К-50	б/п	0,497	0,461	582	92	75
14	Лимонно-желтый	К-54	б/п	0,448	0,497	574	89	109
15	Желто-зеленый	ФКП-03	б/п	0,212	0,688	533	83	78
16	Зеленый	ФК-106	б/п	0,212	0,490	510	58	79
17	Голубой	К-10	Прямой белый	0,153	0,197	476	48	45
18	Синий	К-10	б/п	0,157	0,076	465	50	32
19	Фиолетовый	К-15	б/п	0,179	0,078	458	30	24
20	Пурпуровый	К-5+ФК-102	б/п	0,386	0,263	510	21	26
21	Белый	ФК-109+К-50	б/п	0,333	0,333	—	—	100
22	Серый	То же	Сажа газовая	0,255	0,258	480	16	69
23	Красно-коричневый	ФК-102	То же	0,398	0,350	610	28	16
24	Желто-коричневый	К-50	» »	0,390	0,370	565	27	18

3. Поскольку до последнего времени вопросы цветопередачи светящихся красок при киносъемках не были достаточно изучены, мы провели специальное исследование точности их цветопередачи на различных пленках при съемках с различными условиями освещения. С этой целью предварительно были изготовлены 12 тест-объектов, содержащих 165 выкрасок различных цветовых оттенков.

Исследования точности цветопередачи светящихся красок на кинопленке производились как путем визуальной оценки качества цветопередачи при просмотре на экране результатов съемки, так и методом колори-

метрического анализа [3]. Цветовые характеристики выкрасок были из- мерены при помощи универсального фотоэлектрического колориметр ВНИСИ [4, 5]. Колориметрические характеристики были дополнены зна- чением светлоты, которая определялась отношением яркости измеряемо выкраски к яркости эталонной выкраски, находящейся в тех же условия

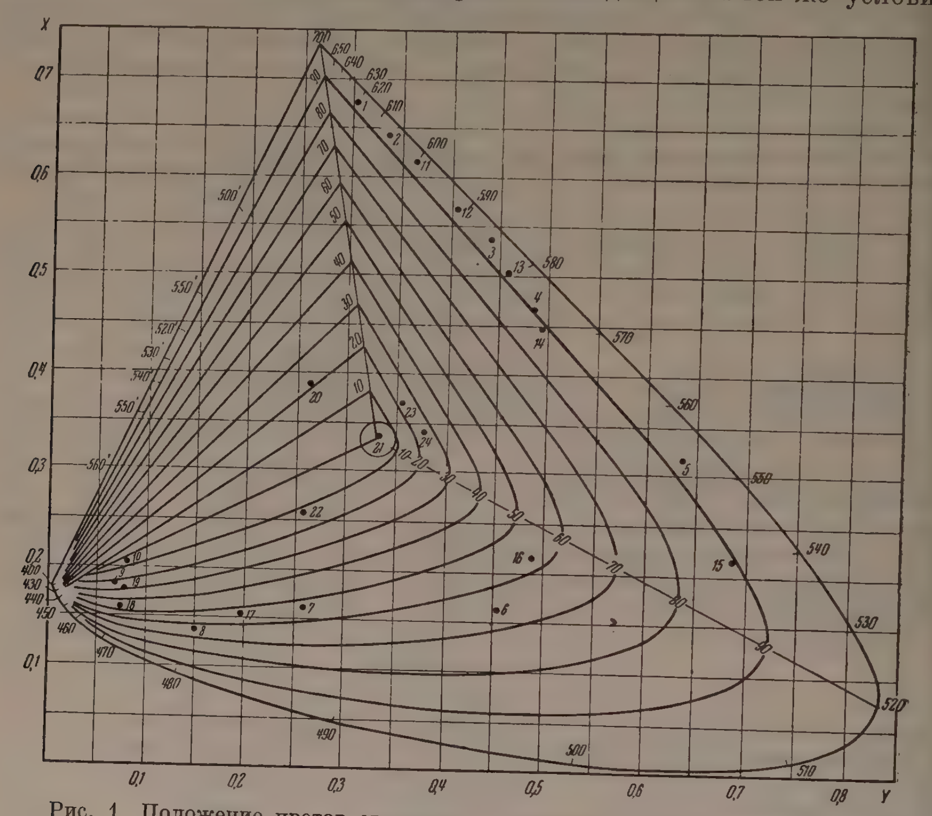


Рис. 1. Положение цветов светящихся мульткрасок на цветовом графике

облучения. Эталонная выкраска была выполнена из смеси люминофоров и имела цвет излучения, соответствующий источнику света E с цветовой температурой 5000° K, и яркость 85 asb при интенсивности облучения 80 μWcm^{-2}. Съемки производились на пленке Агфа-колор тип Б и пленке ДС-2 при различных уровнях освещения.

При съемке применялись фильтры WG-1 Шотта толщиной 10 мм и ЖС-4 толщиной 2 мм. Негатив проявляется в стандартных условиях, при- нятых в студии «Союзмультфильм». Позитив печатался на цветной по- зитивной пленке фабрики № 3. Съемки производились при ультра- фиолетовом облучении и смешанном освещении. При ультрафиолетовом облучении включались два прибора «Гостеасвет» с ртутнокварцевыми лампами типа ПРК-7 мощностью 1000 W. Интенсивность облучения на рабочей поверхности мультстанка в зависимости от размещения ламп составляла 540 ÷ 1500 μW cm^{-2}. При смешанном освещении допол- нительно включалось 4 ÷ 6 люминесцентных ламп типа ДС, мощностью 15 W, которые создавали освещенность 210 ÷ 300 lx.

С целью проверки постоянства качества обработки пленки съемки были повторены с интервалом 75 дней. Проведенные измерения показали, что цветовые характеристики воспроизведений выкрасок на пленке практи- чески не изменились. Измерения цвета выкрасок в воспроизведении на кинопленке производились фотоэлектрическим колориметром ВНИСИ. Полученные на пленке кадры проектировались на фотоэлемент колоримет-

а при помощи диаскопа. В качестве источника света в диаскопе применялась проекционная лампа типа ПЖ-20 мощностью 500 W. Для приближении цвета излучения лампы к излучению дуги высокой интенсивности применялся компенсационный голубой фильтр EG-3 Шотта, который ставился в диаскопе перед лампой.

Из сравнений результатов измерений цвета светящихся и несветящихся выкрасок обычных мульткрасок и их воспроизведения на кинопленке (см. табл. 2 и 3 и рис. 2) следует, что светящиеся краски позволяют

Таблица 2

Цветовые характеристики основных цветов из палитры светящихся мультипликационных красок

№ п/п	Цвет	Цветовые координаты		Доминир. длина волны, mμ	Чистота, %	Светлота, %	Число цветовых порогов (по Джедду)
		X	Y				
	а) Оригиналы при ультрафиолетовом облучении						
1	Красный	0,641	0,338	608	94	31	
2	Желтый	0,537	0,444	586	96	71	
3	Зеленый	0,315	0,639	552	94	65	
4	Голубой	0,616	0,259	486	54	41	
	б) Воспроизведение на позитиве при съемке на пленке ДС-2 при ультрафиолетовом облучении						
1	Красный	0,630	0,352	605	95	8	1
2	Желтый	0,550	0,407	592	90	33	1
3	Зеленый	0,367	0,488	568	70	13	5
4	Голубой	0,288	0,292	479	8	9	9
	в) Воспроизведение на позитиве при съемке на пленке ДС-2 при смешанном освещении						
1	Красный	0,615	0,357	604	92	10	3
2	Желтый	0,521	0,421	587	87	40	1
3	Зеленый	0,368	0,486	563	70	18	5
4	Голубой	0,262	0,324	490	22	17	7
	г) Воспроизведение на позитиве при съемке на пленке Агфа-колор при ультрафиолетовом облучении						
1	Красный	0,583	0,376	598	90	12	7
2	Желтый	0,444	0,444	578	75	58	6
3	Зеленый	0,318	0,480	546	58	35	3
4	Голубой	0,200	0,300	489	42	22	3
	д) Воспроизведение на позитиве при съемке на пленке Агфа-колор при смешанном освещении						
1	Красный	0,618	0,362	602	95	15	5
2	Желтый	0,482	0,446	582	84	59	4
3	Зеленый	0,428	0,485	572	82	70	8
4	Голубой	0,264	0,346	494	25	22	6

Таблица 3

Цветовые характеристики обычных мультипликационных красок (лучших по цветовоспроизведению)

№ п/п	Цвет	Цветовые координаты		Доминир. длина волны, mμ	Чистота, %	Светлота, %	Число цвето-вых порогов (по Джедду)
		X	Y				
а) Оригиналы при освещении люминесцентными лампами ДС (300 lx							
1	Красный	0,486	0,344	604	52	9	
2	Желтый	0,422	0,474	573	78	31	
3	Зеленый	0,294	0,424	528	36	12	
4	Голубой	0,212	0,256	483	32	12	
б) Воспроизведение на позитиве (негативная пленка ДС-2)							
1	Красный	0,597	0,361	602	89	6	7
2	Желтый	0,451	0,441	580	77	23	2
3	Зеленый	0,338	0,440	573	5	17	4
4	Голубой	0,354	0,335	499	8	10	9

получать на кинопленке цвета большей чистоты, а следовательно, и большей насыщенности при значительно большей светлоте, чем у обычных красок.

Проведенные исследования позволили выбрать наилучшие образцы для изготовления палитры светящихся мульткрасок.

Опытные съемки светящихся красок дали возможность определить экспериментальным путем наиболее рациональный тип съемочного светофильтра, помещаемого перед объективом съемочной камеры для поглощения ультрафиолета. На основании опробования различных фильтров WG-1 и GG-13 Шотта, БС-9 и других, близких по спектральным характеристикам пропускания, мы рекомендуем в качестве съемочного фильтра для мультсъемок фильтр марки ЖС-4 толщиной 2 мм.

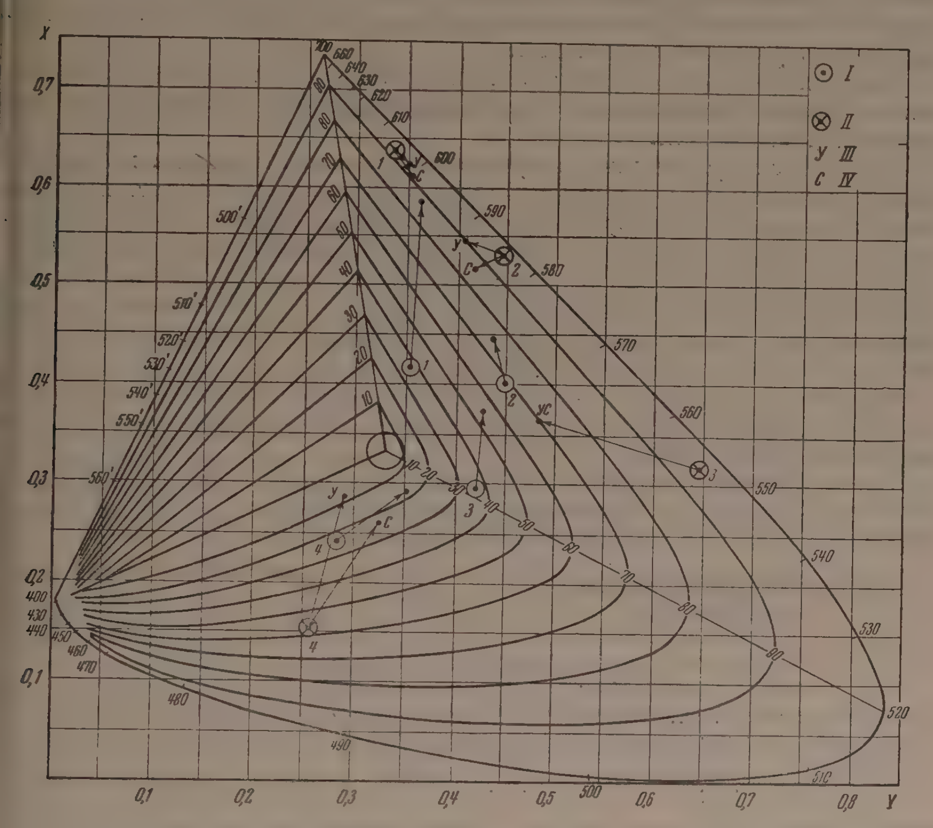
4. Светящиеся мульткраски были применены в выпущенных в 1954—1956 гг. студией «Союзмультфильм» картинах «Царевна-Лягушка», «Меченые атомы», «12 месяцев», «Снежная королева», «На благо человечества», «Северная сказка» и др.

Подводя итоги работ, проведенных совместно с коллективом студии «Союзмультфильм» по применению светящихся красок в мультипликационных фильмах, мы можем указать на следующие основные области, в которых целесообразно их применение: для коррекции цвета, повышения яркостного контраста, обогащения изображений сказочных образов и получения специальных световых эффектов.

Во многих случаях, когда при съемке декораций, выполненных обычными мульткрасками, не удается получить чистый цветовой тон, его можно получить при помощи светящихся красок. Например, в картине «Снегурочка» построенный на глубоком синем колорите зимний пейзаж в прологе, исполненный обычными красками, очень плохо воспроизводился на кинопленке. При помощи голубой светящейся краски, нанесенной аэрографом на готовый фон, исполненный обычными красками, удалось получить голубой колорит, хорошо воспроизводимый на кинопленке.

Яркие красные тона трудно получить при съемке обычных красок. В картине «Братья Лю» в одной сцене, где надо было выделить мандарина из толпы, его костюм был выполнен светящейся краской и создал эффект яркого красного шелка.

Обычные желтые краски на кинопленке всегда получаются значительно емнее, чем на оригинале. Только благодаря применению светящихся расок золотисто-желтых тонов в картине «Царевна-Лягушка» удалось ередать цвет и блеск золотых листьев в царстве Кащея. Яркие и чистые она волшебного ковра также были получены благодаря применению свещихся красок.



ис. 2. Цветопередача на кинопленке ДС-2 обычных и светящихся мульткрасок: — обычные мультипликационные краски, *II* — светящиеся краски, *III* — при ультрафиолетовом облучении, *IV* — при смешанном освещении.
Арабские цифры на графике соответствуют нумерации цветов в табл. 2 и 3

В фильме «Меченые атомы» одним из объектов съемки служил спектр. ъемка спектра, исполненного обычными красками, не дала нужного эфекта. Чистые спектральные цвета были получены только при съемке ектра, исполненного светящимися красками.

Применение светящихся красок очень существенно для повышения кostного контраста.

Изображения отдельных светящихся элементов на декорациях, исполенных обычными красками, например луны, звезд, бликов, солнечных рел, сверкающих снежинок, могут получаться на кинопленке значильно ярче, если они выполнены светящейся краской. В пейзаже, исполенном обычными красками, при изображении неба светящейся краской здается впечатление особой глубины и прозрачности неба.

В фильме «На благо человечества» светящимися красками изображены диоактивные излучения в виде большого количества светящихся стрек. Стрелки, выполненные обычными мультkрасками и снятые второй спозицией, не создавали эффекта свечения. При помощи светящихся расок удалось создать достаточный контраст по яркости между фоном и релками и получить требуемый эффект излучения. Выполнить эту рабо-

ту обычным приемом «на прожог» было чрезвычайно сложно и потре вало бы затраты огромного количества времени.

Большое значение светящиеся краски имеют для получения специа ных световых эффектов, например при изображении эффектов северно сияния, фейерверка, радуги, грозы, огня и т. д. В картине «Северн сказка» интересные эффекты переливов света в воде и на льду были пол чены при съемке изображений, исполненных светящимися красками, сн тых сквозь рельефное оргстекло.

Изображение, исполненное в светлых тонах светящимися красками снятое сквозь различные цветные фильтры, может создавать иллюзи различных освещений.

Светящиеся краски нашли применение при изображении многих ск зочных образцов. Так, например, образ солнца часто встречается в мульт пликационных картинах. Однако все существующие способы воспрои ведения на экране сияния солнечных лучей не давали нужного художес венного эффекта, так как в движении лучей всегда чувствовалась мех ничность и лучи имели однообразную окраску. И только съемка мульт пликата, исполненного на целлулоиде светящимися красками, дала очен интересный эффект расходящихся лучей.

Сверкающие украшения, исполненные светящимися красками, об гащают костюмы Снегурочки, Деда-Мороза, Снежной королевы и други сказочных персонажей.

Таким образом, светящиеся краски повышают качество мультипли кационных картин и значительно упрощают процесс производства пр получении многих художественных эффектов.

Всесоюзный светотехнический
институт

Цитированная литература

1. Горбачев Н. В., Изв. АН СССР, Серия физич., 13, 318 (1949).
2. Фармаковский Н. В., Акварель.— Изд. Гос. русского музея, Л 1950.
3. Майзель С. О., Ратнер Е. С. Цветовые расчеты и измерения.— Госэне гоиздат, М., 1941.
4. Шкловер Д. А., Изв., АН СССР, Серия физич., 15, 829 (1951).
5. Шкловер Д. А., Светотехника, 4, *1* (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ М. И. АГРАНЯН и Н. В. ГОРБАЧЕВА

Е. М. Мандельберг.— Как ведут себя мульткраски на целлулоиде?

М. И. Агранян.— Очень хорошо. Мы наблюдали их в киностудиях в течени года, и они удовлетворяли всем требованиям.

Вопрос.— Какой эффект получается при смешении красок?

М. И. Агранян.— Мы разработали специальную рекомендацию по рабо с этими красками. Эти краски в основном подчиняются закону аддитивности.

Вопрос.— Будут ли продаваться эти краски?

И. М. Агранян.— Да, акварельные краски выпускаются заводом «Красн художник».

Вопрос.— Меняются ли краски под действием УФ?

М. И. Агранян.—Цвет красок может меняться или не меняться в зависим сти от выбранного пигмента.

Е. М. Мандельберг.— Можно ли сочетать обычную люминесцентную д корацию с монументальными киносъемками?

М. И. Агранян.— Можно. На Мосфильме этот способ применялся при ко бинированных съемках.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Б. М. БАРАНОВ

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТЯЩИХСЯ КРАСОК В ТЕАТРЕ

Мое выступление не носит научного характера; я как художник хочу ассказать вам о том, как применяется в наших театрах новое средство оформлении спектаклей — люминесцентная декоративная живопись.

Начало применения светящихся красок на советской сцене относится 1925 г., но наиболее интересное развитие люминесцентной живописи ачалось с 1939—1940 гг., после того как наша промышленность освоиа прозводство светосоставов, светильников и ртутно-кварцевых ламп.

Ряд известных художников — Бруни, Акимов, Дмитриев и другие— успехом оформили несколько постановок в период 1939—1940 гг. своей работе они базировались на результатах, полученных Ленинградкой театральной лабораторией и Государственным оптическим институтом.

В феврале 1939 г. в спектакле «Сказка об Иванушке» (Ленинградский ЮЗ) были впервые применены светящийся грим и органические красели.

Организованная позже в Москве лаборатория люминесцентной декоативной живописи, руководимая художником Мандельбергом, за 6 лет воей деятельности проделала большую и полезную работу.

В Ленинграде применением светящихся красок занимался Д. Н. Лаарев; имеется целый ряд его печатных трудов по этому вопросу.

В настоящее время в Москве довольно плодотворно работает лабораория МХАТ, которая систематизирует опыт художников, инженеров, ветотехников и отдельных лабораторий в применении светящихся краок в театре.

В контакте с лабораторией МХАТ художники, режиссеры театров оздают интересные спектакли, где люминесценция органически входит спектакль.

Большую и нужную работу по популяризации люминесцентной живоиси проводит также Всероссийское театральное общество. Проводятся иклы лекций. В семинары для художников, светотехников, руководиелей театров были включены специальные лекции о применении люмиесцентной живописи в оформлении спектаклей.

В данный момент назрела необходимость дать художникам, режиссеам и технологам театра руководство по применению светящихся красок театре. Такая книга издается Всероссийским театральным обществом.

Люминесцентная декоративная живопись за последние годы стала еотъемлемым видом декоративного оформления спектаклей. Если раньe светящиеся краски были довольно редким явлением на сцене, эстраде в цирке, то теперь они широко применяются в разных жанрах: балет Золушка» — в Большом театре Союза ССР (художник Вильямс); спекакль «Вторая любовь» — в театре Ленинского Комсомола в Москве (хуожник Пименов); «Годы странствий» и «Алпатов» (художник Васильев); Репка» — в Центральном детском театре, балет «Айболит» — в Новоибирском театре оперы и балета (художник Кноблок); «Восходит солне» — в театре Ленинского Комсомола в Москве (художник Шестаков); пера-балет «Чудо-птица» — в театре им. Станиславского и Немировичаанченко (художник Лушин); спектакль «Павлик Морозов» — в Москов-

9*

ском театре Юного зрителя (художник Талалай). Сейчас и другие театр стали широко пользоваться светящимися красками — в Калинине, Риг Ростове, Воронеже и многих других городах. Многое теперь зависит от уме ния, мастерства художника, его культуры и технологии письма.

Люминесцентная декоративная живопись должна применяться там где она помогает раскрытию образа в спектакле, а не является самоцелью трюком. К сожалению, есть такие театральные художники, которые сво ими антихудожественными, лубочными работами прививают безвкусицу разочаровывая зрителя и отталкивая режиссеров от применения светя щихся красок.

Помимо простой тонированной или орнаментальной росписи декораци и костюмов, есть и другие, более сложные виды театральной декора тивной живописи:

1) усиление образа в решении оформления спектакля, т. е. то, чег обыкновенной краской добиться невозможно,— это восход и закат солн ца, лунный пейзаж, звезды, освещенные окна и т. д.

2) перемена состояния пейзажа;

3) решение двух образов на одной картинной плоскости (например экспозиция «Зимний пейзаж» трансформируется в экспозицию «Морско пейзаж»).

Со временем применение светящихся красок в декоративной живописи еще более усовершенствуется, но и то, что уже есть, дает нам право го ворить о большом будущем люминесцентно-декоративной живописи.

Позвольте мне воспользоваться случаем и с этой трибуны выразит наши претензии, пожелания и даже требования к ученым, лабо раториям и промышленным предприятиям. Если качество светосоставов и аппаратуры раньше в какой-то мере удовлетворяло театры, то теперь когда люминесценция стала одним из выразительнейших средств внешнег оформления спектаклей, нам нужны более совершенные светильники которые позволяли бы освещать люминесцентную живопись, не затемня сцену, не нарушая общей световой партитуры спектакля, так как зрител должен всегда видеть, что происходит на сцене.

1. Театрам нужны светильники разного типа — как горизонтные со фиты, так и малогабаритная аппаратура, которые можно было бы вмонти ровать в рампу сцены или в детали оформления.

2. Нам нужен и такой светильник, который давал бы возможност осветить только какую-то небольшую часть декорации, вырвать свето мизансцену, осветить лицо актера узким лучом.

3. Большой недостаток лампы ПРК-7 — ее медленное охлаждение после того как лампа ПРК-7 погасла, нужно ждать долгое время, чтобы он остыла, и только после полного ее охлаждения можно вновь произвест зажигание; это весьма неудобно в условиях сцены.

4. Большим недостатком ртутно-кварцевых ламп является невозмож ность усиления или ослабления света, что весьма необходимо для теат ральной аппаратуры; если вопрос о регулировке интенсивности света очен сложен, то, может быть, следует подумать над устройством диафрагмы светильниках.

5. Несмотря на большое желание применить люминесцентные краски оформлении улиц, площадей, карнавала и т. п., к сожалению, приходитс от этого отказаться только потому, что светильники, краски и растворител не отвечают требованиям, которые к ним предъявляются в условиях на ружной эксплуатации.

Представьте себе, товарищи, какое мы могли бы создать великолепи красок на Всемирном фестивале молодежи, куда съедутся десятки тыся людей со всего земного шара, чтобы не только продемонстрировать сво успехи и достижения в области искусства и спорта, но и посмотреть н нашу праздничную, нарядную Москву.

Еще есть время, чтобы оперативно помочь нашей стране в создании ормления для этого важнейшего исторического события.

6. Необходимо, чтобы ученые разработали такую оптику, которая позволила проектировать пейзаж, дождь, снег и т. д. на плоскость, крытую люминофором.

7. Несколько слов о светосоставах. В игре актера самое важное и новное — глаза. В старое, дореволюционное время в театре, чтобы осветь сцену и актера, пользовались керосиновыми лампами; теперь акте- освещают сильными прожекторами. Как это ни парадоксально, но в росиновой лампе был живой, трепетный, теплый свет, чего нельзя скать о современной театральной аппаратуре.

На светящихся красках это видно наиболее наглядно: светящиеся крас- мертвы; они красивы, но холодны. В них нет теплоты, трепета, они атичны, и ваша задача — дать им жизнь.

8. В масляной живописи большую роль играют белила. При помощи лил художник добивается нужных ему оттенков. В акварели функцию лил выполняет белая бумага. В светящихся красках этих белил нет. о серьезный недостаток в палитре. Нужно создать люминесцентные асители белого цвета.

9. Нужно добиться мелкой дисперсности красок, чтобы их можно было ешивать между собой, как можно смешивать масляные краски, гуашь и акварель.

10. Надо также отметить, что некоторые тона светятся ярче, а некорые слабее. Желательно всей палитре дать одну яркость и предельно усилить.

11. Кстати, необходимо сказать, что за границей в полиграфической омышленности и рекламе применяются светящиеся краски, которые етятся днем без ультрафиолетового облучения. Желательно, чтобы и ши ученые и промышленность разработали такие краски.

12. До сих пор театрам приходится приобретать аппаратуру, увиоле- е стекло и лампы в разных организациях. Необходимо, чтобы предприя- я отпускали аппаратуру в комплектном виде.

Если ученые и промышленность смогут удовлетворить эти пожелания, оминесцентная декоративная живопись несомненно займет еще более очное место в оформлении спектаклей в наших советских театрах.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. М. БАРАНОВА

В. Л. Левшин.— Физическая сторона вопроса о применении люминесцентных асителей состоит в том, что люминесцентные красители в принципе отличаются от ычных красителей: они являются аддитивными, т. е. каждая краска добавляет свое ечение, а не поглощает тот или иной спектральный участок из падающих на картину освещающих ее лучей, как делают обычные красители. Поэтому здесь нужно соверенно по-новому уметь чувствовать краски и заново научиться их смешивать. Я счию, что это очень трудно; это все равно, что излагать свою мысль на другом языке: чность выражения мысли достигается лишь тогда, когда новый язык изучен в соршенстве. В этом самая большая трудность применения люминесценных красителей.

По сути дела, имея определенный набор аддитивных красителей, дающих насыщене цвета, можно получить какие угодно тона — и теплые, и холодные. Но получить вые навыки не легко.

Я считаю, что в дополнение к красителям, которые дают насыщенные цвета, нужно ть еще некоторый набор сильно и слабо светящихся красителей белого цвета. А дае уже сам художник должен составить гамму удовлетворяющих его тонов и научиться ней работать, совершенно забыв способ обычного смешения красок.

Мне кажется, что театральные декорации можно было бы сильно оживить путем прерывного их изменения. В этом смысле люминесцентная живопись предоставляет льшие возможности. Мы видели случаи трансформации летнего пейзажа в зимний другие резкие переходы. Можно, однако, изменения делать более последовательно, стигая постепенного изменения неба, поверхности моря и т. д. Вид сцены может меняться сообразно ходу действия.

Е. М. МАНДЕЛЬБЕРГ

О ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДЕКОРАТИВНОЙ ЖИВОПИСИ

Люминесцентная живопись — область сравнительно молодая, но, те не менее, мы давно уже вышли из так называемого «младенческо периода», и наш опыт, насчитывающий уже не одно десятилетие, позво ляет нам ставить задачи, более сложные, поднимающие все наше дело в более высокую ступень.

Был период, когда нас радовал каждый новый мазок люминофора который при помощи только лишь техника, без всякого участия художни ка, светился в той или иной театральной постановке или на выставочно витрине.

Записи, сделанные в нашей мастерской С. И. Вавиловым, И. Э. Гр барем, Б. В. Иогансоном, К. Ф. Юоном и другими, иллюстрируют т обстоятельство, что мы уже давно находимся на пути от примитивно показа светящихся составов к тому трудному и своеобразному виду деко ративного искусства, которое мы называем люминесцентной живописью

В тех конкретных работах, о которых я дальше скажу несколько сло и некоторых эскизах, которые я Вам покажу, вероятно, еще много н совершенного, но важно отметить тот правильный адрес и верную тенде цию, а также зародыши нового качества, о которых в свое время говори С. И. Вавилов.

За истекший пятилетний период из работ, где была применена люми несцентная живопись, можно отметить прежде всего две постановки — бале «Спящая красавица» в Горьковском театре оперы и балета в 1953 и оперу «Руслан и Людмила» в Куйбышевском театре оперы и балет в 1954 г.

Во всех приводимых мною примерах я, естественно, не буду говорит о художественных достоинствах или недостатках этих постановок, так ка специальный художественный анализ не может быть предметом настояще Совещания. Я позволю себе в данном случае остановить Ваше внимани лишь на принципиальных и технических моментах, имеющих значени для вопроса о дальнейшем внедрении методов люминесцентной живопис в театральное искусство.

С этой точки зрения нужно сказать, что в этих двух спектаклях исполь зование люминесцентно-живописных эффектов производилось таким обра зом, что, кроме большого потока ультрафиолетового излучения, напра ленного при помощи 12—16 светильников типа ПРК-7 (12—16 kW) сильными параболическими отражателями, на сцене работало и дополни тельное освещение видимым светом примерно такой же мощности.

Такое сочетание двух потоков, взаимно дополняющих и регулиру щих один другой, давало возможность зрителю видеть полностью в три измерения сценической коробки до последнего плана, а также ли актеров, что является очень существенным моментом. Дело в том, что н протяжении очень многих лет нам, художникам, давно и всерьез интер сующимся этими новыми материалами, задают один и тот же вопрос сотн и тысячи людей, знакомящихся с нашими эталонами на выставках, н лекциях и на немногих наших практических опытах: «Почему эти метод не применяются широко в наших театрах?»

С этим же вопросом к нам обращался в прошлом году буквально каж-ый из многих тысяч посетителей выставки в московском Измайловском арке культуры и отдыха. Мне кажется, что справедливость требует того, тобы в данном случае мы, художники, ссылались не только на косность ли консерватизм некоторых чиновников в наших организациях, ведаю-их искусством, но и взяли громадную долю вины на себя самих.

Все наши первоначальные опыты, начиная от первых работ в театре, ключая и мою работу в 1944—1946 гг. над сказкой «Лесная песня» в осковском театре им. Ленинского комсомола, и до тех примеров, которые риводились в сообщении Б. М. Баранова, в значительной степени отпуг-ули на многие годы ряд театральных деятелей от использования светя-ихся красок в театре. Почему? По очень простой причине.

Главной фигурой в театре является актер. Это бесспорно и общеизвест-о. Актер воздействует на зрителя не только словом, идущим со сцены в рительный зал и несущим идею, мысли и чувства, но и всей суммой своих сихо-физических свойств и прежде всего, через актерскую мимику. А как же эта мимика, выражающая тончайшие душевные пережива-ия актера, воплотившегося в тот или иной образ, может дойти до зри-еля, если лица актеров при применении светящихся красок на затемнен-ой или полузатемненной сцене не видны зрителю? В этом случае становит-я неполноценным не только облик актера — действующего лица, но не оходит и слово актерское, а следовательно, мысль и идея произведения. стается лишь люминесцентно-живописный эффект как чисто технический рюк. Кроме того, и режиссер ограничен в своих возможностях, так как емнота, царившая до сих пор на сценах, эстрадных площадках и в цир-ах, не давала ему возможности строить какие-либо мизансцены в трех змерениях.

Таким образом, положительный опыт двух постановок — «Спящая расавица» и, особенно, «Руслан и Людмила», где ультрафиолетовое блучение сочеталось с видимым светом, — имеет большое принципиаль-ое и практическое значение.

Надо отметить также, что в «Спящей красавице» была полностью аписана светящимися красками вся движущаяся панорама размером око-о 800 $м^2$. Это был первый опыт создания такого цельного большого хол-а, написанного люминесцентными составами, причем здесь важно под-ркнуть еще и то, что вся эта панорама была движущейся и вращалась валах высотой 14 м. При этом за 3 года эксплуатации не потребовалось икакой реставрации, в то время как все остальные декорации этого бале-, написанные обычными клеевыми красками, по нескольку раз за это ремя переписывались.

Стойкость этих составов определяется качеством того водораствори-ого связующего, которое было разработано химической группой нашей боратории еще в 1944 г. и о котором я докладывал на II Совещании по оминесценции в 1948 г. Сейчас, после того как качество этого связу-щего проверено не только в лаборатории и на малых и больших полот-х в условиях статичной экспозиции, но практически в таких жестких ловиях, о которых я только что говорил, позвольте его рекомендовать всей гарантией в смысле стойкости при любых обстоятельствах.

Рецептура этого водорастворимого связующего такова: на 1 л кипяче-й воды 120 г казеина, 30 г углекислого натрия или углекислого аммония, г фенола, 20 $см^3$ смеси формалина с аммиаком (в отношении 1 : 2).

Это связующее обеспечивает полностью стойкость люминесцентных асок. Если же его хотят использовать в качестве закрепителя уже после го, как полотно написано, то в этом случае необходимо холст с напи-нным изображением оставить в лежачем состоянии на 8—10 час (для осушки), предварительно покрыв его через компрессор и аэрографиче-ую установку весьма влажным и густым слоем указанного мною чистого

связующего. Опыт спектакля «Руслан и Людмила» показал, что в больши монументальных постановках, где люминесцентные живописные полотна со четаются с обычной живописью да еще при обычном свете, очень важн так построить весь постановочный план и партитуру применения люми несцентно-живописных методов, чтобы соблюсти и чувство пропорций, и чувство ритма в архитектонике самого спектакля (я уже не говорю о чув стве меры).

Здесь имеет большое значение нарастание самих люминесцентно-жи вописных акцентов в том аспекте, о котором говорил С. И. Вавилов, когда методы люминесцентной живописи применяются только тогда, когда они единственно органичны и не заменимы для данного случая и когда их нельзя имитировать приемами обычной живописи или общепринятыми транспарантами.

Все положительные результаты применения люминесцентной живописи были достигнуты благодаря тому, что здесь нашла свое развитие система люминесцентно-живописной техники, основанная на использовании тех шкал новой палитры, сочетающей люминофоры с наполнителями, которые я демонстрировал на II Совещании по люминесценции.

Однако надо сказать, что приемы трансформации, т. е. смены разных изображений, написанных на одних и тех же полотнах, которые были нами давно разработаны, но по-настоящему применены лишь при постановке оперы «Лейли и Меджнун» в 1948 г. в Ташкенте, сказки «Снежная королева» в 1949 г. в Москве, сказки «Иван-да-Марья» в 1951 г. в Таллине, балета «Спящая красавица» в 1953 г. в Горьком, так до сих пор еще не нашли широкого применения, как метод люминесцентной театральной живописи. А между тем, это — самый интересный метод, который давно нами демонстрируется на наших выставках и лекциях, ибо он дает возможность не только достичь очень интересных результатов художественного порядка, но и сэкономить средства, расходуемые на спектакль.

Думаю, что то обстоятельство, что театры до сих пор по-настоящему не используют люминесцентную живопись, объясняется главным образом тем, что большинство театральных деятелей не знакомо с последними достижениями в этой области, а также отсутствием кадров художников (авторов и исполнителей), знающих технику письма (именно письма, а не нанесения) люминесцентными красками в сочетании с наполнителями.

Однако, если за период с 1951 по 1956 гг. мы не можем назвать ни одного примера использования в театре последних усовершенствований в области трансформации люминесцентно-живописных изображений, кроме выше названных, то в области панорамной монументально-декоративной живописи я могу доложить Совещанию об интересном опыте.

В конце декабря 1955 г. мною, в содружестве с П. М. Толкачем и Е. И. Шварц, было написано большое люминесцентно-живописное панно на тему «Огни пятилеток», размером в 72 м². Оно было установлено на фермах из алюминиевых труб в Георгиевском зале Кремлевского дворца.

При электрическом свете на полотне был виден пейзаж, написанный обычными красками и представлявший собой собирательный образ великих рек нашего Союза в лесных и гористых берегах; затем при включении ультрафиолетовых лучей на этом же панно возникало люминесцентно-живописное изображение сверкающей огнями гигантской плотины и электростанции, построенных на месте только что показанной нетронутой целины.

Это большое панно облучалось всего шестью светильниками типа ПРК-7 при наличии значительного потока видимого света.

Теперь аналогичное панно, но только меньшего размера (18 м²), написано нами для возобновляющейся выставки моих люминесцентно-живописных работ в том же специально оборудованном павильоне в Измайловском парке культуры и отдыха в Москве (см. фото).

Перемена видимых лучей на ультрафиолетовые осуществляется в данном случае автоматически, с использованием электромагнитной установки и системы реле по точному, заданному хронометражу. Управление — естественное, дистанционное*.





Рис. 1. Трансформирующийся люминесцентно-живописный эскиз панно «Огни пятилеток». Вверху — изображение при видимом свете, внизу — изображение при ультрафиолетовом свете

Заканчивая свое сообщение, я должен заявить следующее: на протяжении ряда лет мы, небольшая группа художников, работающих в области люминесцентной живописи, не знали о работах, ведущихся в этой области за границей.

Желательно, чтобы мы установили контакты с лучшими представителями науки и культуры Запада, которые работают в области применения люминофоров и, в частности, в искусстве театра, в архитектуре, в декоративной живописи, в полиграфии и т. д.

Они многому могут поучиться у нас, но и нам следовало бы поучиться у них.

Для того чтобы двигаться дальше и практически осуществлять те усовершенствования в принципиально творческом плане, которых мы

* См. Примечание при корректуре.

достигли в области люминесцентной живописи, нам необходимо улучшить техническую базу, которая разработала бы более дешевые люминофоры разнообразных свойств и более усовершенствованную аппаратуру.

Кроме того, конечно, нужно незамедлительно разрешить вопрос о подготовке кадров художников-декораторов, по-настоящему владеющих техникой и технологией люминесцентной живописи.

Примечание при корректуре

В июне 1957 г. мы закончим работу над панорамой «Братская ГЭС», осуществляемую тем же люминесцентно-живописным методом. Эта работа, посвященная 40-летию Октябрьской революции, будет демонстрироваться в одном из залов Московского политехнического музея в дни VI Международного фестиваля.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. А. МАНЕНКОВ, А. М. ПРОХОРОВ, З. А. ТРАПЕЗНИКОВА и М. В. ФОК

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ АКТИВАТОРА В ФОСФО́РАХ *

Для определения валентного состояния активатора в кристаллофосфо́рах, а также для обнаружения изменения валентности при возбуждении фосфо́ра мы применили метод парамагнитного резонанса. Парамагнитный резонанс исследовался у фосфо́ров SrS-Eu, CaF_2-Eu, SrS-Gd и SrS-Tb при комнатной температуре при помощи супергетеродинного радиоспектроскопа. Установлено, что Eu в фосфо́рах находится в двухвалентном состоянии (Eu^{2+}), Gd и Tb в трехвалентном (Gd^{3+} и Tb^{3+}).

Изменения валентности редкоземельных элементов при возбуждении фосфо́ров обнаружить не удалось при точности метода около 5 %. В то же время у фосфо́ра SrS-Eu при возбуждении светом наблюдается уменьшение приблизительно на 10% оптического поглощения, обусловленного введенным европием. Такое расхождение выходит за пределы случайных ошибок обоих методов и, возможно, указывает на то, что в конечном счете ионизуется не европий, а другой элемент центра свечения.

Ввиду важности для теории центров свечения вопроса о возможности ионизации активатора проведенные опыты надо считать предварительными. Для окончательного решения вопроса необходимо повышение чувствительности и точности метода.

Из наблюдаемой сверхтонкой структуры спектров Eu^{2+} и Gd^{3+} получено отношение магнитных моментов ядер Eu^{151} и Eu^{153} $\mu_{151}/\mu_{153} = 2{,}24 \pm 0{,}03$ и оценена величина магнитных моментов ядер Gd^{155} и Gd^{157} $|\mu_{155}| \approx |\mu_{157}| \approx 0{,}2$ ядерного магнетона.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

П. П. ФЕОФИЛОВ

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ИСКУССТВЕННОГО ФЛЮОРИТА, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ И УРАНОМ **

1. При исследовании природы люминесцирующих центров в кристаллах необходимо иметь в виду: а) возможность изоморфного внедрения ионов активатора в кристаллическую решетку основного вещества и б) возможность локальной компенсации нарушения электрической нейтральности, возникающего при гетеровалентном изоморфизме.

2. Исследование спектров люминесценции редкоземельных активаторов в искусственных монокристаллах флюорита (CaF_2) показывает, что каждый редкоземельный элемент может давать в зависимости от условий получения кристаллов спектры люминесценции двух резко отличающихся типов. Различие в спектрах естественно связывать с различием в структуре ближайшего окружения иона редкой земли (TR^{3+}), возникающим вследствие различия в способе компенсации избыточного положительного заряда.

* Подробная статья опубликована в «Оптике и спектроскопии», 2, 470 (1957).

** Подробная статья публикуется в Сб. «Материалы V Совещания по люминесценции», Тарту, 1957.

3. В кристаллах CaF_2-TR, получающихся в окислительной атмосфере, локальная компенсация избыточного заряда может реализоваться за счет изоморфного замещения одного из ионов фтора в ближайшем окружении иона TR^{3+} ионом кислорода. Такая модель люминесцирующего центра со стабильной компенсацией заряда полностью согласуется с результатами поляризационных измерений, свидетельствующих о наличии у центра оси симметрии третьего порядка, и с данными о фотохимической чувствительности кристаллов.

4. В кристаллах CaF_2-TR, получающихся в сильно восстановительных условиях, возможно образование электронно-акцепторных центров, препятствующих возникновению электронных центров окраски под действием жестких излучений.

5. При выращивании в сильно восстановительных условиях кристаллов флюорита с редкими землями, способными переходить в двухвалентное состояние (самарий, европий, иттербий), возможно образование в кристаллической решетке CaF_2 двухвалентных ионов TR^{2+} с характерными спектрами поглощения и люминесценции.

6. Для получения люминесцирующих центров в кристаллах флюорита, активированных ураном, необходимо сильное окисление кристаллов, позволяющее осуществить компенсацию избыточного заряда посредством изоморфного замещения четырех ионов фтора в ближайшем окружении иона урана U^{6+} четырьми ионами O^{2-}.

7. Отсутствие в спектрах люминесценции кристаллов CaF_2-U колебательных частот иона UO_2^{2+} позволяет сделать вывод, что в этих кристаллах центром люминесценции является не ион UO_{22}^{+}, а ион U^{6+} в соответствующем остужении.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ А. А. МАНЕНКОВА, А. М. ПРОХОРОВА, З. А. ТРАПЕЗНИКОВОЙ и М. В. ФОКА; П. П. ФЕОФИЛОВА

Вопрос (по докладу А. А. Маненкова и др.).— Возможно ли при помощи Вашей установки получение парамагнитной резонансной кривой для чистых щелочно-галоидных кристаллов с *F*-центрами, обладающими неспаренными электронами?

А. А. Маненков.— Возможно, имеются работы по исследованию парамагнитного резонанса на *F*-центрах. Чувствительность метода достаточна; важно, чтобы в кристалле было не менее 10^{13} *F*-центров и тогда их линию поглощения можно обнаружить.

Вопрос.— Можно ли определять методом парамагнитного резонанса валентность Eu в порошках щелочноземельных силикатов?

А. А. Маненков.— Если кристаллическая структура силиката мало отклоняется от кубической, то можно в том случае, когда концентрация его не очень мала. Если же симметрия кристалла сильно отличается от кубической, то в порошке можно и не наблюдать спектр парамагнитного резонанса и, следовательно, валентность Eu определить нельзя.

М. В. Фок. — Сейчас весьма энергично обсуждается вопрос о деталях строения центров люминесценции. Поэтому очень важны все методы, которые позволяют получить ответ, причем наиболее прямым способом. Метод парамагнитного резонанса, когда он может быть применен, непосредственно дает ответ на вопрос, в каком состоянии находится данный ион в кристаллической решетке. Сейчас стоит задача по распространению этого метода и на другие фосфоры.

А. Н. Теренин (по докладу П. П. Феофилова).— У Вас действительно наблюдалась диффузия кислорода сквозь решетку флюорита, с замещением ионов фтора? При каких температурах производились эти опыты?

П. П. Феофилов.— Диффузия кислорода наблюдалась при температурах, не очень высоких, начиная от 800°. При этом можно за разумное время, порядка одного часа или нескольких часов, обеспечить диффузию кислорода в глубь кристалла, имеющего размеры в несколько кубических сантиметров. Процесс начинается с поверхности. Если зеленый кристалл, содержащий двухвалентный самарий, прогреть при температуре 800°, то через несколько часов он обесцветится. При этом происходит не только окисление двухвалентного самария в трехвалентный, но и образование центров люминесценции типа 1, т. е. таких центров, в которых компенсация заряда, по нашему предположению, осуществляется кислородом.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. Л. ЛЕВШИН

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Товарищи! V Совещание по люминесценции закончило свою работу. Можно с удовлетворением отметить, что работа Совещания была плодотворна. Мы заслушали ряд докладов, имевших принципиальное значение, и обменялись мнениями по важнейшим вопросам люминесценции кристаллофосфóров. По отдельным важным вопросам возникали горячие споры, способствовавшие установлению правильных точек зрения и выяснявшие рациональный выбор направлений дальнейших исследований.

Можно констатировать быстрое и широкое развитие изучения свечения кристаллофосфóров в Советском Союзе. Особенно отрадно отметить возникновение новых центров исследования. Здесь прежде всего следует указать на возникновение крупного центра в Тарту, возглавляемого Ф. Д. Клементом. Работы Ф. Д. Клемента, Ч. Б. Лущика и их сотрудников заслуженно находились в центре внимания Совещания. Как отрадный факт необходимо отметить и возникновение оригинальных научных работ по люминесценции в столь далеком от центра страны месте, как Среднеазиатский университет.

Отличительной чертой V Совещания по люминесценции является широкое участие в нем химиков, выступивших с целым рядом важных сообщений о новых методах очистки исходных препаратов, о химических свойствах кристаллофосфóров и о процессах, протекающих при их образовании.

Наше Совещание с удовлетворением констатировало значительный прогресс в развитии промышленности люминофоров и появление новых важных для техники типов люминофоров.

На фоне этих успехов невольно вспоминается С. И. Вавилов, столь много сделавший для развития учения о люминесценции и ее применения в нашей стране. В январе нынешнего года исполнилось пять лет со дня его безвременной кончины. Прошу присутствующих почтить память Сергея Ивановича вставанием. (Все встают.)

Несмотря на широкое развитие люминесценции в СССР дальнейший прогресс в этой области необходим. Техника и народное хозяйство предъявляют к работающим в области люминесценции все новые требования. Основные, очень важные направления нашей работы и средства, способствующие их успешному выполнению, отмечены в принятой нами резолюции.

Я думаю, что все участники Совещания на разных участках работы примут все необходимые меры для реализации на деле намеченных нами мероприятий и обеспечат дальнейший прогресс наших знаний в области теории люминесценции и быстрейшее продвижение достижений науки в практику. Пожелаем друг другу успеха в решении этих важных задач.

В заключение своего краткого слова я хочу от лица всех присутствующих выразить глубокую благодарность Совету Министров Эстонской республики за содействие в организации Совещания и обеспечение условий его плодотворной работы.

Vüenda Ülelüdulise luminestsentsi alalise nõupidamise osavõtjad südamikult tänavad Eesti NSV Ministrite Noukogu suure abi eest noupidamise organiseerimisel.

Me sõidame ära paremate mälestustega Eesti vennas vabarügist *.

Участники Совещания сердечно благодарят также наших дороги[х] хозяев: ректора Тартуского университета Ф. Д. Клемента, проректор[а] университета А. В. Москвина и Ч. Б. Лущика за труды, понесенные им[и] при организации Совещания. (Аплодисменты.)

Объявляю V Совещание по люминесценции закрытым.

---

* Участники V Совещания по люминесценции глубоко благодарны Совету Мин[и]стров Эстонской Республики за содействие в организации Совещания.

Мы уезжаем с лучшими воспоминаниями о братской Эстонской Республике.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

РЕЗОЛЮЦИЯ V СОВЕЩАНИЯ ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ (КРИСТАЛЛОФОСФО́РЫ)

(25—30 июня 1956 г. Тарту)

V Совещание по люминесценции, посвященное кристаллофосфо́рам, является вторым тематическим Совещанием по люминесценции.

Широкий круг участников (270 чел.) из 19 городов СССР и обилие представленных докладов потребовало проведения заседаний в двух параллельно работавших секциях.

На Совещании было заслушано свыше 100 докладов, охвативших различные вопросы люминесценции кристаллофосфо́ров в физическом, химическом и техническом аспектах. Активными участниками Совещания были как известные ученые, так и молодые специалисты. Совещание отмечает большой интерес, проявленный к докладам, и высокий научный уровень дискуссий.

Организованная на Совещании выставка люминофоров, изделий с их применением, приборов для изучения люминесценции и образцов люминесцентной живописи пользовалась большим успехом и привлекала внимание многочисленных посетителей. Особый интерес вызвала демонстрация электролюминесцентных конденсаторов, люминесцентной аппаратуры ВСЕГЕИ (завод «Геологоразведка»). Большое значение имела литературная выставка (периодические, книжные, патентные и научно-исторические издания), позволившая ряду участников Совещания ознакомиться с малодоступными источниками информации. Результаты Совещания свидетельствуют о дальнейшем количественном росте школы люминесценции, основанной акад. С. И. Вавиловым и доказавшей свое умение решать сложные теоретические и прикладные задачи в этой области физики.

Годы, прошедшие со времени III Совещания по люминесценции, характеризуются заметным оживлением научной работы по люминесценции в вузах и в промышленных институтах, откуда было представлено значительное число докладов.

Со времени III Совещания по люминесценции успешное развитие получили исследования центров свечения кристаллофосфо́ров, кинетики, фосфоресценции, фотопроводимости и фотодиэлектрических явлений, развивались физико-химические методы, методы измерения абсолютного выхода, методы термооптического высвечивания, термообесцвечивания, методы исследования темновых и ультракратковременных процессов.

На Совещании были доложены новые теоретические работы по кинетике фотополупроводниковых явлений, впервые были представлены работы по электролюминесценции. Щелочно-галоидные фосфо́ры, как и прежде, занимали значительное место в тематике Совещания. Совещание отмечает важность впервые представленных работ в области получения и анализа высоко-чистых веществ, служащих исходным материалом для сцинтилляторов и люминофоров, а также перспективность хроматографических методов.

Чрезвычайную актуальность приобрели работы по получению и исследованию сцинтилляционных кристаллов и жидкостей. Совещание с удовлетворением констатирует, что производство кристаллов осваивается промышленностью (Харьковский завод химических реактивов).

Совещание также отмечает, что за период, прошедший с 1951 г., Министерством химической промышленности проведена большая работа по освоению и выпуску люминофоров. Освоено в производстве и выпущено заводом «Красный химик» 35 различных марок люминофоров, налажен выпуск люминофоров в количествах, обеспечивающих производство люминесцентных ламп и электронно-лучевых приборов. Созданы научно-исследовательские группы в ГИПХ и на заводе «Красный химик», ведущие работы по очистке исходных веществ для люминофоров и синтезу новых люминофоров.

Совещание отмечает недостаточное развитие научно-исследовательских работ по таким важным вопросам и актуальным направлениям, как катодо- и рентгенолюминесценция и, особенно, электролюминесценция. Совещание указывает также на важность согласованных комплексных работ по исследованию люминесцентных и фотоэлектрических свойств как типичных кристаллофосфо́ров, так и типичных полупроводников в плане единого подхода к механизму фотополупроводниковых явлений.

Совещание считает необходимым, наряду с работами по принципиальным вопросам химии люминофоров, вести дальнейшую разработку рациональных методов очистки исходных веществ, в том числе с применением радиоактивных индикаторов, и внедрение этих методов в производство для повышения качества выпускаемых люминофоров. Необходима также разработка более совершенных методов контроля параметров люминофоров и зависимости их от содержания в люминофорах посторонних примесей.

Совещание отмечает необходимость улучшить обеспечение научно-исследовательских и прикладных работ по люминесценции современной аппаратурой. В связи

с этим Совещание считает нужным обратиться в соответствующие министерства с просьбой о выпуске необходимого оборудования (светосильных монохроматоров для видимой и ультрафиолетовой областей спектра, устройств к монохроматорам и к ИСП-51, набора приспособлений к СФ-4, флуорометров, тауметров, различных источников излучения со сплошным ультрафиолетовым спектром, эталонных ламп, оптических изделий из плавленого кварца, абсорбционных и интерференционных светофильтров, увиолевого стекла, фотоэлементов, фотоумножителей, стабилизаторов, усилительных устройств, фотоэлектрических абсорбционных (ФАС-1) и люминесцентных (ЛМС-2) микроспектрометров, разработанных ВСЕГЕИ, специальных ламп ультрафиолетового излучения для люминесцентного анализа, разработанных в ГОИ, специальных широкополосных осциллографов, фотопластинок панинфра).

Просить: МЭП — включить в план ВНИСИ разработку новых источников ультрафиолетового излучения, в том числе источников средней интенсивности (100÷500 W); Министерство геологии и охраны недр — поручить ВСЕГЕИ и Министерство нефтяной промышленности — поручить ВНИГРИ расширить работы по разработке типовых установок для люминесцентного анализа в целях их промышленного производства; просить Министерство геологии и охраны недр включить в план завода «Геологоразведка» на 1957 г. выпуск приборов ЛЮМ-1, ЛЮМ-2, ФАС-1 и ЛМС-1.

Просить Министерство радиотехнической промышленности организовать серийное производство электронных стабилизаторов для питания источников света по типу, разработанному ГОИ, наладить серийный выпуск необходимых эталонных ртутных, криптоновых и специальных люминесцентных ламп и обеспечить их пусковыми регулирующими устройствами, наладить серийное производство разборных электронно-лучевых трубок и выпуск телевизионных колориметров ТК-1, разработанных ВНИСИ.

Просить Министерство оборонной промышленности организовать выпуск универсальных фотоэлектрических колориметров УФК, разработанных ВНИСИ.

Просить Министерство электротехнической промышленности организовать выпуск печей для выращивания монокристаллов.

Совещание считает необходимым просить Министерство химической промышленности ускорить освоение в серийном производстве светосоставов постоянного действия с β-излучателями с одновременной разработкой мер специальной защиты. Просить МХП обеспечить производство в небольших количествах заказных люминофоров.

Совещание отмечает ухудшение положения с координацией работ отдельных учреждений со времени ликвидации Комиссии по люминесценции. В связи с возникновением большого числа новых лабораторий, занимающихся вопросами люминесценции, Совещание считает совершенно необходимым обратиться в Президиум АН СССР с ходатайством о восстановлении Комиссии по люминесценции при одном из Отделений АН СССР с участием министерств и ведомств для координации всех научных и прикладных работ по люминесценции. Отсутствие этой комиссии мешает расширить пути практического использования имеющихся люминофоров в народном хозяйстве СССР.

Совещание с удовлетворением констатирует новые достижения в области издания литературы по люминесценции, появление книги Б. И. Степанова, выход в свет журнала «Оптика и спектроскопия» и Трудов Института физики и астрономии АН ЭССР. Однако эти журналы не могут обеспечить напечатание химических работ. Необходимо сосредоточить печатание работы по химии люминофоров в одном из химических журналов, в связи с чем Совещание просит Отделение химических наук АН ЭССР ввести в редакцию этого журнала химика, работающего в области люминесценции.

Совещание признает целесообразным помещать в журналах «Приборы и техника эксперимента» и «Оптико-механическая промышленность» периодическую информацию о всех вновь выпускаемых приборах для целей исследования люминесценции.

Наряду с рекомендациями прошлого Совещания о выпуске отдельных монографий по вопросам люминесценции, настоящее Совещание считает целесообразным составление и выпуск большого коллективного труда, объединяющего теоретические, экспериментальные, методические, измерительные, химические, технологические и прикладные вопросы люминесценции.

Просить Министерство химической промышленности в кратчайший срок издать каталог выпускаемых люминофоров с указанием их люминесцентных характеристик.

Совещание считает необходимым созвать Совещание по молекулярной люминесценции с привлечением работ по молекулярной спектроскопии в 1957 г. в г. Киеве, в 1958 г. — Совещание по кристаллофосфорам в Москве или Ленинграде. На этом Совещании желательно иметь промышленную секцию, на которой поставить доклады о выпуске люминофоров для промышленности и их промышленном применении.

На оба Совещания желательно приглашение иностранных ученых для установления контакта между советскими и зарубежными специалистами в области люминесценции.

Совещание благодарит сотрудников Института физики и астрономии АН ЭССР и Тартуского гос. университета за большую работу по подготовке Совещания и за прекрасную организацию, во многом способствовавшую успешной работе Совещания.

Совещание выражает особую признательность Совету Министров ЭССР за предоставление возможности и за создание исключительно благоприятных условий для проведения Совещания.

Материалы III Совещания по физике магнитных явлений

(Москва, 23—31 мая 1956 г.)

